



**Marco Elói
Sousa Vieira**

**Membranas de nova geração para separação de CO₂
de efluentes gasosos**



**Marco Elói
Sousa Vieira**

**Membranas de nova geração para separação de CO₂
de efluentes gasosos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Sistemas Energéticos Sustentáveis, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Manuel Bico Marques, Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e coorientação científica da Doutora Sónia Gonçalves Patrício, do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica/CICECO da Universidade de Aveiro.

O júri

presidente

Prof. Doutor António Gil D'Orey de Andrade Campos
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutor Duncan Paul Fagg
Investigador Principal da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Fernando Manuel Bico Marques (Orientador)
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Quero agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Fernando Manuel Bico Marques, e à minha co-orientadora, Doutora Sónia Gonçalves Patrício, por todo o apoio, disponibilidade, orientação, conhecimento transmitido e tempo dedicado durante a realização deste trabalho.

A todos os colegas de laboratório pela boa disposição, pelo ambiente agradável e por todo o auxílio prestado, em especial à Inês Rondão e ao Javier Macias;

À minha família pela oportunidade e por todo o apoio que me deram no decorrer deste percurso;

À minha namorada, Cíntia, por todo o amor, carinho e apoio ao longo deste tempo.

Aos meus amigos por todo o apoio, boa disposição, pelo convívio e por todos os momentos fantásticos.

palavras-chave

Membranas compósitas; espectroscopia de impedância; condutividade; CGO; carbonatos fundidos.

resumo

Este trabalho foca-se na preparação e caracterização de membranas compósitas para separação de CO_2 a altas temperaturas. As membranas incluem um cerâmico condutor de ião óxido (neste caso a céria dopada com Gd) e uma mistura de carbonatos alcalinos (de Na e Li), normalmente identificada como condutora de iões carbonato. Fluxos em sentidos opostos destas duas espécies originam o processo de transporte de CO_2 . O trabalho desenvolvido pretendeu aprofundar o conhecimento existente sobre o papel individual de cada fase neste processo, nomeadamente das chamadas reações de superfície.

As membranas compósitas foram preparadas por um processo envolvendo duas fases, primeiro a consolidação da fase cerâmica e depois a impregnação com carbonatos fundidos. Foram exploradas diferentes condições de processamento com o objetivo de tentar obter microestruturas homogêneas.

As membranas foram caracterizadas por microscopia eletrónica de varrimento e por espectroscopia de impedância em diferentes atmosferas. Os resultados obtidos permitem conhecer o comportamento da fase cerâmica isolada e do compósito, abrindo caminho para a avaliação do comportamento dos carbonatos fundidos nos compósitos. A temperaturas típicas de operação destas membranas (cerca de 600-700 °C), a fase de carbonatos fundidos parece ter um papel central em termos de condução iónica e processo de eletrodo, o que se compreende atendendo à relativa baixa condutividade iónica da fase cerâmica.

keywords

Composite membranes; impedance spectroscopy; conductivity; CGO; molten carbonates.

abstract

This work focuses on the preparation and characterization of composite membranes for CO₂ separation at high temperature. These membranes include a ceramic oxide-ion conductor (in this case Gd-doped ceria) and a mixture of alkali carbonates (Na and Li), usually identified as carbonate-ion conductors. Flows in opposite directions of these two species originate the desired CO₂ transport process. The work intended to deepen existing knowledge about the individual role of each phase in this process, in particular the so-called surface reactions.

The composite membranes were prepared by a two phase process, firstly involving the consolidation of the ceramic phase and afterwards the impregnation with molten carbonates. Different processing conditions were explored in order to try to obtain homogeneous microstructures.

Membranes were characterized by scanning electron microscopy and impedance spectroscopy in different atmospheres. The results allow us to know the behavior of the isolated ceramic phase and the composite, paving the way for assessing the behavior of the carbonates within the composites. At typical operating temperatures of these membranes (approximately 600-700 ° C), molten carbonates seem to have a central role in the ionic conduction and electrode processes, which can be understood given the relative low ionic conductivity of the ceramic phase.

Índice

Índice de Figuras	III
Índice de Tabelas	V
Lista de símbolos	VII
Lista de símbolos gregos	VIII
Lista de abreviaturas	IX
Preâmbulo	1
I Introdução	3
1. O problema do CO ₂ - contextualização.....	3
1.1. O que têm vindo a ser implementado à escala industrial de estratégia de CCS.....	4
2. Tecnologia de membranas para separação de CO ₂	4
2.1. Membranas compósitas de carbonatos fundidos.....	5
2.2. Processo de preparação das membranas.....	7
2.3. Permeabilidade	7
2.4. Modelo de comportamento	10
3. Comentários finais.....	13
II Procedimento experimental.....	15
1. Preparação do esqueleto poroso de CGO.....	15
2. Preparação das membranas compósitas	16
3. Caracterização física e microestrutural	17
3.1. Densidade	17
3.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento	18
4. Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância.....	19
4.1. Fundamentos teóricos	19
5. Metodologia	22
III Resultados e discussão.....	25
1. Ajuste e otimização do esqueleto cerâmico de CGO	25
2. Infiltração do esqueleto cerâmico	31
3. Caracterização elétrica	32
3.1. Espectroscopia de impedância em esqueleto poroso.....	33
3.2. Espectroscopia de impedância no compósito.....	36
4. Efeito da atmosfera	40
4.1. Esqueleto poroso.....	40

4.2. Compósito	43
5. Comentários sobre a impedância de eletrólitos compósitos	48
IV Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	53
Referências.....	55

Índice de Figuras

Figura 1: Imagens representativas do conceito de membrana cerâmica com carbonatos fundidos para separação de CO ₂ , envolvendo transporte de íons de oxigênio no suporte para facilitar a separação. Na imagem à esquerda as áreas claras representam os carbonatos fundidos e as áreas mais escuras representam a fase de óxido sólido, imagens adaptadas de [12] e [9].	6
Figura 2: Representação do circuito simplificado utilizado para descrever o desempenho de uma membrana de separação de CO ₂ , imagem adaptada de [18].	11
Figura 3: Esquema do processo de impregnação, onde são utilizadas duas pastilhas de carbonatos.	16
Figura 4: Diagrama de Nyquist típico relativo a um circuito RC paralelo, imagem adaptada de [22].	20
Figura 5: Espectro de impedância e respetivo circuito equivalente (R_g – resistência do interior do grão, R_{fg} – resistência da fronteira de grão, R_{el} – resistência de polarização do eletrodo, C_g – capacidade do interior de grão, C_{fg} – capacidade da fronteira de grão, C_{el} – capacidade do eletrodo), imagem adaptada de [22].	21
Figura 6: Porta amostras utilizado nas medições de impedância.	22
Figura 7: Imagens obtidas por SEM: a) amostra com fração volúmica de 35% de NaCl sinterizada a 1300 °C, b) amostra com fração volúmica de 35% de NaCl sinterizada a 1500 °C, c) amostra com fração volúmica de 15% de NaCl sinterizada a 1300 °C e d) amostra com fração volúmica de 15% de NaCl sinterizada a 1500 °C.	26
Figura 8: Imagens obtidas por SEM: a) conjunto de imagens (superior e inferior) da amostra com fração volúmica de 15% de NaCl sinterizada a 1150 °C, b) conjunto de imagens (superior e inferior) da amostra com fração volúmica de 15% de NaCl sinterizada a 1300 °C.	27
Figura 9: Imagens obtidas por SEM: a) amostra obtida pelo processo com tela 120 e sinterizada a 1150 °C, b) amostra obtida pelo processo de dissolução e recristalização e sinterizada a 1300 °C, c) imagem obtida pelo processo de moagem a alta energia com álcool e sinterizada a 1150 °C.	29
Figura 10: Imagens obtidas por SEM: a) amostra sinterizada a 1450 °C, b) amostra sinterizada a 1500 °C e c) amostra sinterizada a 1550 °C	30
Figura 11: Imagens do esqueleto poroso (a) e esqueleto impregnado (b) obtidas por SEM em diferentes ampliações da amostra CGO1150.	31
Figura 12: Espectros de impedância obtidos a 250 °C (a), a 450 °C (b) e a 650 °C (c), todos com as duas amostras porosas, CGO1150 e CGO1300. Região de alta frequência detalhada no espectro obtido a 250 °C.	34
Figura 13: Condutividades total, do grão e da interface para as amostras porosas CGO1150 e CGO1300.	35
Figura 14: Espectros de impedância obtidos a 250 °C (a), a 460 °C (b) e a 650 °C (c), com as duas amostras compósitas, CGO1150i e CGO1300i. Região de alta frequência detalhada no espectro obtido a 250 °C. Em (d) um circuito equivalente simplificado usado na análise da informação obtida por espectroscopia de impedância (ver texto para detalhes).	37
Figura 15: Representações do tipo Arrhenius das condutividades da amostra compósita CGO1150 e da amostra compósita CGO1300. Os valores correspondentes aos esqueletos são também incluídos para comparação.	39

Figura 16: Espetros de impedância dos esqueletos porosos CGO1150 e CGO1300 à temperatura de 250 °C em atmosfera de Ar seco (ArS) e húmido (ArH) (a) e em atmosfera de CO ₂ seco (CO ₂ S) e húmido (CO ₂ H) (b). As regiões de alta frequência encontram-se destacadas nas figuras de menor dimensão. Ver texto para o completo significado das siglas usadas nas legendas interiores.....	41
Figura 17: Espetros de impedância dos esqueletos porosos CGO1150 e CGO1300 à temperatura de 650 °C em atmosfera de Ar seco (ArS) e húmido (ArH) representado no gráfico a) e em atmosfera de CO ₂ seco (CO ₂ S) e húmido (CO ₂ H) representado no gráfico b).	43
Figura 18: Espetros de impedância das amostras compósitas CGO1150 e CGO1300 à temperatura de 250 °C em ar seco (ArS) e húmido (ArH) (a), em CO ₂ seco (CO ₂ S) e húmido (CO ₂ H) (b).....	44
Figura 19: Espetros de impedância das amostras compósitas CGO1150 e CGO1300 à temperatura de 250 °C em ar com CO ₂ seco (Ar&CO ₂ S) e húmido (Ar&CO ₂ H) (a) e em O ₂ seco (O ₂ S) e húmido (O ₂ H) (b).	45
Figura 20 Espetros de impedância das amostras compósitas CGO1150 e CGO1300 à temperatura de 650 °C em: a) Ar seco (ArS) e húmido (ArH); b) CO ₂ seco (CO ₂ S) e húmido (CO ₂ H).	46
Figura 21 Espetros de impedância das amostras compósitas CGO1150 e CGO1300 à temperatura de 650 °C em atmosfera de Ar juntamente com CO ₂ em seco (Ar&CO ₂ S) e em húmido (Ar&CO ₂ H) representado no gráfico c) e em atmosfera de O ₂ seco (O ₂ S) e húmido (O ₂ H) representado no gráfico d).	47
Figura 22: Circuitos equivalentes (A) e comportamento modelo do circuito A para distintos valores dos parâmetros caraterísticos dos elementos dos circuitos (B-I). Ver texto para detalhes.....	49

Índice de Tabelas

Tabela 1: Comparação do fluxo de permeação de CO ₂ em várias membranas compósitas.....	8
Tabela 2: Diferentes tamanhos de partícula do NaCl.....	15
Tabela 3: Comparação de densificações geométricas e de Arquimedes obtidas inicialmente em esqueletos de CGO sinterizados numa gama de temperaturas mais elevada.	26
Tabela 4: Comparação de densificações geométricas e de Arquimedes obtidas em esqueletos de CGO usando menores tamanhos de partícula de NaCl e mais baixa gama de temperaturas de sinterização.....	27
Tabela 5: Comparação de densificações geométricas e de Arquimedes de diferentes processos de preparação de esqueletos porosos de CGO.	28
Tabela 6: Comparação das densificações para o processo onde o NaCl foi evaporado durante a sinterização.....	29
Tabela 7: Valores em percentagem do volume de CGO (V_{CGO}), volume dos carbonatos (V_{NLC}) e volume da porosidade (V_{poros})	31
Tabela 8: Energias de ativação obtidas para o CGO1150 e o CGO1300.....	36
Tabela 9: Energias de ativação obtidas para as membranas compósitas.....	39

Lista de símbolos

C_{el} – capacidade do eletrodo
 C_{fg} – capacidade da fronteira de grão
 C_g – capacidade do interior de grão
 D – densificação
 E_a – energia de ativação da condutividade
 I – intensidade da corrente elétrica
 J_{CO_2} – fluxo de permeação molar de CO_2
 L – espessura da membrana
 pCO_2 – pressão parcial de dióxido de carbono
 pO_2 – pressão parcial de oxigênio
 R – constante dos gases perfeitos
 R_{el} – resistência de polarização do eletrodo
 R_{fg} – resistência da fronteira de grão
 R_g – resistência do interior do grão
 R_i – resistência iônica
 r – raio do semicírculo
 S – área de superfície da membrana
 T – temperatura absoluta
 V_0 – tensão termodinâmica
 V_{CF} – tensão dos carbonatos fundidos
 V_{NLC} – volume de carbonatos
 V_{OS} – tensão dos óxidos sólidos
 V_{poros} – porosidade remanescente
 Z – impedância
 Z_C – impedância de um condensador
 Z_R – impedância de uma resistência
 Z' – parte real da impedância
 Z'' – parte imaginária da impedância

Lista de símbolos gregos

ρ_{Arq} – densidade de Arquimedes

ρ_{geo} – densidade geométrica

ρ_{teo} – densidade do material comercial

σ – condutividade elétrica

τ – tortuosidade

ω_0 – frequência de relaxação

Lista de abreviaturas

AT – altas temperaturas

BT – baixas temperaturas

BYS – $\text{Bi}_{1,5}\text{Y}_{0,3}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_3$

CCS – captura e armazenamento de CO_2 , do inglês *carbon capture and storage*

CF – carbonatos fundidos

CGO – $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$, gadolínio dopado com céria

CPE - elemento de fase constante (de *Constant Phase Element*)

EDS – espectroscopia de dispersão de energia, do inglês *energy dispersive spectroscopy*

HF – Alta frequência (do inglês *high frequency*)

IF – frequência intermédia (do inglês *intermediate frequency*)

LC – Li_2CO_3 , carbonato de lítio

LCGFA – $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,1}\text{Ga}_{0,3}\text{Fe}_{0,65}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$

LSCF – $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Mt – milhões de toneladas

NC – Na_2CO_3 , carbonato de sódio

NLC – mistura eutética de carbonatos de lítio e sódio

OS – oxido sólido

PMMA – polimetilmetacrilato

PVA – álcool polivinílico

rpm – rotações por minuto

SEM – microscopia eletrónica de varrimento, do inglês *scanning electron microscopy*

YSZ – $\text{Y}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_{2-\delta}$, zircónia estabilizada com ítrio, do inglês *yttria stabilized zirconia*

Preâmbulo

Este trabalho envolveu o estudo de membranas compósitas para separação de CO₂. Atendendo à diversidade de assuntos e considerando o tempo e recursos disponíveis, a atividade desenvolvida centrou-se na preparação e caracterização elétrica de um conjunto de membranas com diferentes microestruturas. Para a presente apresentação do trabalho realizado, escolheu-se uma organização tradicional em capítulos com o essencial da informação usada e obtida, e respetiva análise crítica.

O primeiro capítulo pretende dar uma visão global do estado do conhecimento neste domínio, partindo das naturais preocupações com as emissões de gases com efeito estufa, passando por uma breve referência a tecnologias de separação de CO₂, e terminando com uma análise da informação disponível sobre composição, fabrico, propriedades e modelo de comportamento das membranas compósitas.

O segundo capítulo apresenta de forma sucinta as diferentes técnicas experimentais usadas bem como a lista de reagentes e materiais usados. É dada alguma importância à apresentação da chamada espectroscopia de impedância por ter sido a técnica mais usada em termos de caracterização.

O terceiro capítulo apresenta o essencial dos resultados obtidos bem como a interpretação dos mesmos. Perante a dificuldade em resolver alguns problemas encontrados ao nível do processamento de compósitos, com destaque para a persistente observação de grandes cavidades, condição relacionada com a solução usada para formação de poros, resolveu-se prosseguir no sentido da caracterização elétrica. Esta é a parte mais rica do trabalho realizado por permitir identificar com grande rigor a diferença entre o comportamento do esqueleto poroso e do compósito em diferentes condições de trabalho (temperatura e atmosfera). Fica assim aberta uma capacidade acrescida de verificar se estes compósitos revelam mais do que uma simples combinação de propriedades das fases constituintes.

O quarto capítulo incide sobre as conclusões possíveis e ainda algumas propostas de trabalho futuro. Destaca-se a confirmação do contributo inestimável da caracterização por espectroscopia de impedância, permitindo aceder a informação centrada naquilo que se chama vulgarmente de microestrutura elétrica dos materiais, com uma sensibilidade superior em relação a observações microscópicas. As limitações de condições experimentais deixam em aberto algumas questões que justificam maior atenção no futuro, aqui listadas como propostas de trabalho.

No fim é incluído uma lista das principais fontes usadas para a elaboração deste trabalho. É significativa a atualidade do tema em estudo pelo número de publicações vindas a público somente em anos recentes.

I Introdução

1. O problema do CO₂ - contextualização

O consumo energético existente ainda provém em grande parte dos combustíveis fósseis devido à sua ampla acessibilidade e baixo custo. Contudo, o uso excessivo dos combustíveis fósseis é a principal fonte de emissão de dióxido de carbono (CO₂), que é um gás influente no efeito de estufa, responsável pelo aquecimento global do planeta. O maior desafio da sociedade atual é tentar mitigar o impacto das mudanças climáticas devido às emissões de CO₂ [1], [2].

A Cimeira de Paris realizada em dezembro de 2015 teve como principal objetivo estabelecer um novo acordo internacional sobre o clima para diminuir a emissão de gases de efeito estufa e em consequência o aquecimento global. O acordo resultante decidiu limitar o aumento da temperatura média global acima dos níveis pré-industriais, ou seja, um limite inferior a 2 °C, de preferência 1,5 °C, até 2100. Esta medida requer, que tanto a indústria assim como a agricultura, tenha zero emissões de gases de efeito estufa ou então uma remoção ativa desses mesmos gases da atmosfera.

Muitas técnicas têm sido propostas para a remoção do CO₂ em larga escala. No entanto, a sua implementação exige ter em consideração vários aspetos, tais como a viabilidade, o custo e a aceitação. Outro aspeto importante, é o impacto não climático que pode acontecer nos ecossistemas e na biodiversidade [3].

Existem, na atualidade, quatro estratégias gerais que são consideradas para a diminuição das emissões de CO₂, elas são, conservação do lado da procura, a melhoria da eficiência do lado da oferta, aumento e fornecimento de energia nuclear e renovável e a implementação de tecnologias de captura e armazenamento de CO₂, principalmente em centrais elétricas que utilizam combustível fóssil no seu funcionamento [2].

Das opções mencionadas, para que haja uma diminuição ou estabilização da concentração de CO₂, a que apresenta uma solução prática a curto prazo é a captura e armazenamento de CO₂, CCS - do inglês *carbon capture and storage* [2]. Os sistemas de CCS podem reduzir significativamente as emissões de CO₂ provenientes da produção de energia e também de setores industriais como o indústria ligada ao ferro e aço, refinarias, indústria petroquímica e de cimento [4]. Nestes processos de larga escala, a queima direta de combustível em câmaras de combustão é a forma mais económica para extrair e usar a energia contida no combustível, logo a importância estratégica da técnica de captura de CO₂ de pós combustão torna-se evidente quando confrontada com a realidade atual das fontes emissoras de CO₂. A produção de H₂ a partir do combustível fóssil é um outro sector que origina à libertação de CO₂, propício a ser sequestrado por pré-combustão [5], [6].

1.1. O que têm vindo a ser implementado à escala industrial de estratégia de CCS

Hoje em dia existem aproximadamente 15 instalações de grande escala, em todo o mundo, que capturam cerca de 27 milhões de toneladas (Mt) de CO₂ por ano.

O projeto Boundary Dam, em Saskatchewan no Canadá foi a primeira central a carvão operacional a implementar o sistema de captura e armazenamento de CO₂ em outubro de 2014. O projeto Sleipner, de petróleo e gás na Noruega, teve cerca de 20 anos de operações bem-sucedidas na captura e armazenamento de CO₂. Ainda no setor da energia, o projeto Kemper County no Mississippi e o projeto Petra Nova Carbon Capture no Texas deverão estar em funcionamento neste ano de 2016. Todos estes projetos estão a aumentar a experiência na operação de instalações de captura de CO₂ em grande escala, na gestão de injeção de CO₂ e no monitoramento do comportamento do CO₂ no subsolo. Esta experiência traz benefícios consideráveis, como por exemplo a redução de custos em projetos futuros [4].

2. Tecnologia de membranas para separação de CO₂

As tecnologias de captura de CO₂ são baseadas principalmente em absorção química/física por solventes líquidos ou absorventes sólidos e ainda disponíveis para uso comercial em grande escala para aplicar em centrais. Estas tecnologias, sendo tradicionais, vão sendo otimizadas para cumprir os requisitos de eficiência energética.

Em comparação com a captura de CO₂ por solventes e absorventes, as tecnologias de membranas para separação e captura de CO₂ apresentam vantagens de custos quando são aplicadas no processo de pré e de pós-combustão [2].

Muitas tecnologias para a remoção do CO₂ requerem que o gás de combustão seja arrefecido ou tratado previamente, e isto implica um aumento de custos durante os processos. Portanto, estudos e pesquisas para a remoção de CO₂ a altas temperaturas estão a ter cada vez mais importância [7].

Sistemas de membranas têm um grande potencial para a separação de CO₂ devido ao seu baixo custo, modo contínuo de operação e elevada eficiência energética. As membranas têm a função de filtros, pois separam um ou mais gases de uma mistura, tornando rico o permeado. As membranas podem ser orgânicas (polímeros) ou inorgânicas (carbonos, zeólitos, cerâmicos), e ainda porosas ou não porosas [8].

Muitas membranas que já foram desenvolvidas são focadas no uso de polímeros e de estruturas inorgânicas porosas que funcionam melhor a baixas temperaturas ($< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), pois apresentam uma perda de seletividade ao CO_2 com o aumento da temperatura [9].

No presente, os principais desafios para as membranas de separação de CO_2 são a limitação de seletividade e a fraca estabilidade do material com as altas temperaturas. Portanto, a grande necessidade para o desenvolvimento da estratégia CCS é a criação de membranas que ultrapassem estes desafios [10], [7]. Neste estudo serão exploradas as membranas inorgânicas densas, pois estas têm uma boa estabilidade química e térmica a altas temperaturas e elevada seletividade [11].

2.1. Membranas compósitas de carbonatos fundidos

Como mencionado anteriormente, existe a necessidade de desenvolver membranas para separar CO_2 de efluentes gasosos, em processos industriais que operam a altas temperaturas. Nestes últimos anos, têm sido desenvolvidas membranas inorgânicas densas de fase dupla, que demonstram uma grande seletividade ao CO_2 em presença do N_2 ou do H_2 , para temperaturas acima dos $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, [10].

A temperaturas elevadas, membranas densas envolvendo condução de iões podem ser utilizadas para efetuar a separação de gases. Óxidos sólidos com estruturas como a fluorite e perovskite têm sido explorados devido à sua condução rápida do ião óxido (O^{2-}), para separar o oxigénio de uma mistura gasosa, utilizando um gradiente de pressão parcial ou através de fornecimento corrente elétrica contínua.

Trabalhos realizados com membranas para separação de CO_2 com iões como transportadores, foram baseados em células de combustível de carbonatos fundidos, onde o CO_2 é transportado através de um eletrólito de carbonato fundido, por conversão eletroquímica de O_2 e CO_2 em CO_3^{2-} . Portanto, a temperaturas elevadas, o CO_2 pode ionizar-se na presença de O_2 e na presença de eletrões (e^-) para formar CO_3^{2-} que é uma espécie iónica altamente móvel em carbonato fundido [9], [12]. A reação é a seguinte:



Estas membranas necessitam de um meio de transporte de eletrões através de eléctrodos e um circuito externo, ou utilizando uma mistura de material compósito condutor eletrónico [9].

Membranas deste tipo podem originar uma permeação de CO₂ e de O₂ a temperaturas elevadas. Resultados experimentais mostraram que membranas compostas por aço inoxidável e carbonatos fundidos podem separar CO₂ entre os 450 e os 650 °C [11].

Contudo, existem dois problemas principais nestas membranas. Quando é usado um metal, este torna-se facilmente oxidável sob uma atmosfera com oxigénio, a temperaturas elevadas, o que faz com que a membrana comece a perder gradualmente a sua função de separação de CO₂. Para contrariar este problema, podem ser usados materiais metálicos quimicamente estáveis a altas temperaturas, como a prata, platina ou paládio, mas estes são de elevado custo. Outra desvantagem das membranas metálicas com carbonatos é a necessidade de se ter oxigénio no gás de alimentação. Esta necessidade torna impossível a separação de CO₂ do O₂ o que condiciona aplicações de separação de CO₂ de diversas misturas de gases [11], [9].

Com o objetivo de separar o CO₂ do O₂, desenvolveram-se membranas inorgânicas densas, condutoras iónicas mistas, [9]. Estas membranas são constituídas por um condutor de ião óxido, tipicamente um eletrólito óxido usado nas pilhas de combustível de óxido sólido, e uma mistura de carbonato alcalinos condutores de iões carbonato [13]. Estas membranas são genericamente designadas por membranas de dupla fase, ver

Figura 1. Na superfície da membrana exposta a uma elevada concentração de CO₂, o ião-óxido da fase cerâmica reage com uma molécula gasosa de CO₂ formando o ião carbonato, de acordo com a seguinte reação química:

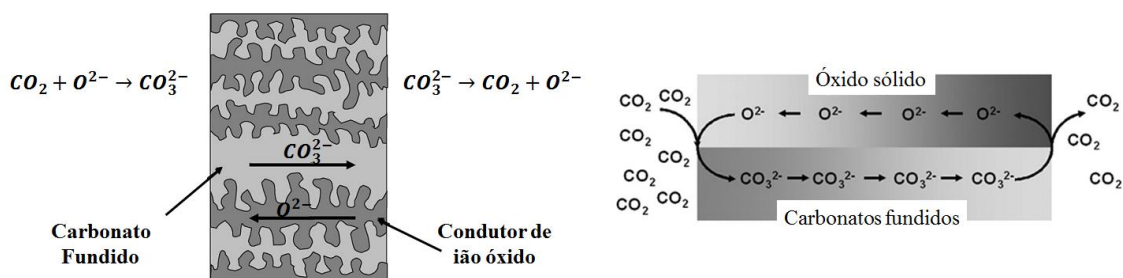


Figura 1: Imagens representativas do conceito de membrana cerâmica com carbonatos fundidos para separação de CO₂, envolvendo transporte de iões de oxigénio no suporte para facilitar a separação. Na imagem à esquerda as áreas claras representam os carbonatos fundidos e as áreas mais escuras representam a fase de óxido sólido, imagens adaptadas de [12] e [9].

O ião carbonato é transportado através da fase de carbonatos fundidos até ao lado oposto da membrana (baixa pressão parcial de CO₂), e decompõe-se libertando a molécula de CO₂. O ião óxido regressa à fase cerâmica, e é novamente conduzido até à superfície da membrana exposta a uma elevada pressão parcial de CO₂.

Todo este processo realiza-se devido ao gradiente de pressão parcial do CO₂ através da membrana, que serve de força motriz. Com base neste sistema de transporte, este tipo de membrana não convencional demonstra potencial para separar CO₂ a altas temperaturas e com elevada seletividade [13].

2.2. Processo de preparação das membranas

O procedimento mais utilizado na preparação de membranas compósitas densas de fase dupla consiste na impregnação de uma matriz cerâmica porosa com uma mistura de carbonatos alcalinos. Utiliza-se geralmente uma mistura eutética de carbonatos de modo a diminuir o ponto de fusão, formando misturas líquidas com baixa viscosidade e elevada condutividade em intervalos de baixa-média temperatura.

A matriz cerâmica é pré-consolidada a altas temperaturas (> 1000 °C) de modo a permitir a manipulação microestrutural do cerâmico, tal como tamanho e percolação dos grãos, tamanho e distribuição dos poros, etc. O cerâmico é geralmente misturado com polieletrólitos como PVA (álcool polivinílico), polimetilmetacrilato (PMMA), etc. usados como formadores de poros.

Recentemente, Zhang et al. usaram partículas de NiO para produzir esqueletos cerâmicos com grão cerâmicos facetados e distribuição homogênea de poros. Após sinterização, a matriz cerâmica foi exposta a uma atmosfera redutora convertendo o Ni(2+) a Ni(0), que foi posteriormente removido do cerâmico por lavagem com ácido nítrico, [2]. Regra geral, as membranas compósitas processadas em duas etapas apresentam elevada densificação (> 90%), sendo fisicamente impermeáveis a gases.

2.3. Permeabilidade

Vários investigadores estudaram a permeabilidade de CO₂ de várias membranas compósitas. Na Tabela 1 são apresentadas algumas das membranas estudadas, assim como as suas condições de operação e resultados obtidos para a permeabilidade de CO₂, sendo o fluxo de permeação uma das principais características para analisar comparativamente o desempenho das membranas.

Anderson & Lin [12] prepararam membranas compósitas com uma mistura eutética de carbonatos de Li/Na/K utilizando a fase cerâmica de La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} (LSCF). Neste trabalho os carbonatos fundidos foram impregnados por infiltração direta no suporte cerâmico de LSCF. A permeabilidade máxima foi obtida à temperatura de 900 °C em membranas com a

espessura de 0,375 milímetros, no valor de $4,77 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, o que corresponde a um fluxo de permeação de CO_2 de $0,65 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$. Com os valores obtidos é confirmado por estes investigadores que o mecanismo de permeação do CO_2 nas membranas é controlado pela condutividade iónica do oxigénio no esqueleto de LSCF.

Tabela 1: Comparação do fluxo de permeação de CO_2 em várias membranas compósitas

Matriz	Carbonatos (% mol)	Espessura (mm)	Temp. (°C)	Fluxo de Permeação de CO_2 ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	Autores Ref.
LSCF	Li/Na/K (42,5/32,5/25)	3	900	0,27	Anderson & Lin, [12]
		1,5		0,51	
		0,75		0,63	
		0,375		0,65	
YSZ	Li/Na/K (42,5/32,5/25)	0,01	650	0,52	Lu & Lin, [14]
CGO	Na/Li 48/52	0,92	650	0,24	Patrício et al., [1]
			850	0,60	
LSCF	Li/Na/K (42,5/32,5/25)	0,5 Tubular	900	0,92	Zhuang et al., [15]
LCGFA	Li/Na/K (42,5/32,5/25)	0,75	900	0,04	Norton & Lin, [16]
YSZ	Li/Na/K (42,5/32,5/25)	0,3 Tubular	650	0,06	Zuo et al., [17]
			950	0,22	
YSZ	Li/K 62/38	—	850	0,04	Ahn et al., [7]
LSCF-900	Li/Na/K (42,5/32,5/25)	1,2	900	0,20	Landeros et al., [13]
LSCF-1000				0,41	
LSCF-1050				0,33	
LSCF-1100				0,14	
BYS	Li/Na/K (42,5/32,5/25)	0,05	650	0,07	Rui et al., [11]

Lu & Lin [14] utilizaram a mesma mistura eutética de Li/Na/K que Anderson & Lin mas com uma fase cerâmica de zircónia estabilizada com ítrio (YSZ, do inglês *yttria-stabilized*

zirconia). Neste trabalho a permeação de CO₂ foi medida no intervalo de 500 a 650 °C, obtendo o valor máximo de $7 \times 10^{-13} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, correspondente a um fluxo de permeação de $0,52 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$, para a temperatura de 650 °C. Os autores deste trabalho concluíram que a membrana era quimicamente estável durante os testes de permeabilidade.

Patrício et al. [1] utilizaram para preparação das membranas compósitas uma fase cerâmica de CGO (Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}) e uma mistura eutética de carbonatos de sódio e lítio, e conseguiram obter uma das mais altas taxas de permeação a 850 °C (fluxo de permeação de $0,60 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$), comparando com outros estudos.

No trabalho efetuado por Zhuang et al. [15] as membranas possuem uma geometria tubular. O fabrico das membranas foi efetuado com LSCF e uma mistura eutética de carbonatos de Li/Na/K. Neste tipo de membranas o fluxo de CO₂ melhora com o aumento de temperatura e o seu desempenho é melhor que nas membranas planas em forma de disco.

Norton & Lin [16] utilizaram uma mistura eutética de carbonatos de Li/Na/K e uma fase cerâmica de La_{0,85}Ce_{0,1}Ga_{0,3}Fe_{0,65}Al_{0,05}O_{3-δ} (LCGFA) com estrutura tipo perovskite, e obtiveram uma permeabilidade de $0,6 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, a uma temperatura de 900 °C. Embora a permeabilidade de CO₂ seja baixa quando comparada com outras, esta membrana demonstrou uma grande estabilidade no fluxo de permeação ($0,021 - 0,025 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) durante mais de 275 horas de exposição às condições experimentais, a 900 °C. Esta membrana também apresentou uma grande estabilidade térmica e química, mantendo a estrutura da perovskite.

Zuo et al. [17] prepararam membranas com a mesma geometria tubular de Zhuang et al. [15] e com a mesma mistura eutética de carbonatos de Li/Na/K, no entanto com espessura diferente e fase cerâmica também diferente (YSZ). Concluíram que o fluxo de CO₂ aumenta com o aumento de temperatura, o que indica uma forte dependência da temperatura para as reações de superfície e transporte iónico. O fluxo máximo obtido com as membranas deste trabalho foi de $0,22 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ à temperatura de 950 °C. É de salientar que este foi o primeiro trabalho a ter sucesso com a preparação destas membranas para separação de CO₂ a altas temperaturas.

No trabalho de Ahn et al. [7] a fase cerâmica utilizada foi YSZ com uma mistura de carbonatos de lítio e potássio (Li/K). Estes investigadores obtiveram com estas membranas uma permeabilidade máxima do CO₂ de $0,65 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ (fluxo de permeação de $0,04 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$) à temperatura de 850 °C. Neste trabalho as membranas infiltradas pareciam ser impermeáveis ao gás, mas à medida que a temperatura ia aumentando até à temperatura de fusão dos carbonatos a permeabilidade do CO₂ aumentava significativamente. O aumento da permeabilidade de CO₂ não é devido ao tamanho dos poros ou do crescimento de poros, pois a membrana, altamente estável, tinha sido sinterizada a 1150 °C. Os autores concluíram que o aumento da permeabilidade deve-se ao aumento de condutividade iónica dos carbonatos fundidos e do YSZ.

Landeros et al. [13] prepararam membranas compósitas com uma mistura eutética de carbonatos de Li/Na/K com a fase cerâmica LSCF. As membranas foram preparadas seguindo o mesmo método que Anderson & Lin [12], a diferentes temperaturas de sinterização ficando assim com membranas de diferentes porosidades, e os carbonatos fundidos foram impregnados por infiltração direta. Em todas as membranas a permeabilidade aumentou com o aumento de temperatura sendo que os valores máximos foram medidos à temperatura de 900 °C. Neste trabalho os investigadores verificaram que, depois da permeabilidade ter atingido um máximo, começava a diminuir com o aumento da temperatura de sinterização. Também verificaram que, como a porosidade diminui com o aumento da temperatura de sinterização do suporte, existe uma porosidade ótima (ou temperatura de sinterização) para que a membrana tenha uma elevada permeabilidade de CO₂. Perante os resultados obtidos, a permeabilidade de CO₂ pode ser controlada pela porosidade original da fase cerâmica e não apenas pelos carbonatos e condutividade iónica da fase cerâmica. O ajuste da microestrutura (dos poros) da fase cerâmica é fundamental para a maximização da permeabilidade de CO₂.

Rui et al. [11] prepararam membranas para separação de CO₂ a temperaturas entre 500 e 650 °C em que a fase condutora dos iões óxido é de estrutura tipo fluorite, Bi_{1,5}Y_{0,3}Sm_{0,2}O₃ (BYS), e a fase de carbonatos fundidos é composta por carbonatos de Li/Na/K. Neste trabalho obtiveram o valor de permeabilidade de CO₂ de $1,1 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, correspondente a um fluxo de permeação de $0,07 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ à temperatura de 650 °C.

2.4. Modelo de comportamento

Ao longo dos últimos anos, a modelação de membranas compósitas para separação de CO₂ tem merecido alguma atenção, com o objetivo de explicar o desempenho e ou contornar alguns fatores limitantes das membranas compósitas.

Num primeiro modelo de comportamento [18], a atenção dirigiu-se para o desempenho das membranas compósitas, assumindo que as condutividades do compósito (iónico e eletrónico) eram independentes da composição da fase gasosa. Este primeiro modelo foi expandido para explicar aspetos microestruturais com impacto no transporte iónico misto. Este transporte é principalmente determinado pela condutividade iónica de cada fase pura e pela sua fração em volume, mas também sofre influência de parâmetros como as suas características microestruturais de cada fase. Um último aspeto tido em consideração neste modelo é que o comprimento do caminho do transporte iónico efetivo é maior que a espessura real da membrana, situação normalmente descrita através do conceito de tortuosidade.

Mais recentemente um outro modelo [18] foi usado para descrever as membranas compósitas. Neste novo modelo a dependência da condutividade eletrônica relativamente às espécies gasosas é tida em consideração.

Estes modelos têm em consideração os dois eletrólitos (carbonatos fundidos e óxido sólido), dispostos em paralelo (ver Figura 2) tal como microestruturas reais de membranas compósitas, onde ambas as fases atravessam a espessura da membrana proporcionando vias paralelas para o transporte iónico.

Embora estes modelos utilizassem um circuito equivalente semelhante, só recentemente foi feita a análise de comportamento utilizando a analogia de circuito equivalente. Esta analogia tem sido desenvolvida ao longo do tempo no campo do transporte iónico no estado sólido tendo em vista realidades diferentes que envolvem a condução mista iónica e eletrónica.

Células à base de eletrólitos podem ser corretamente descritas por circuitos elétricos equivalentes, como se pode observar na

Figura 2, esquema global e simplificado do circuito equivalente utilizado para descrever o desempenho de uma membrana compósita.

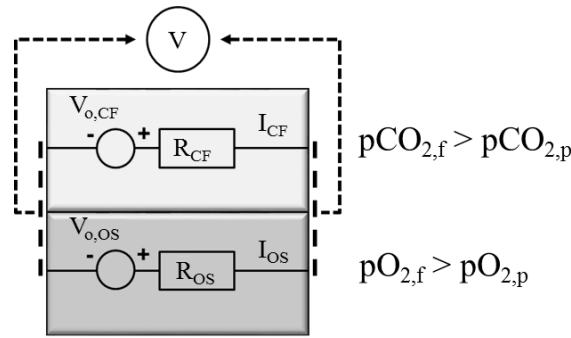


Figura 2: Representação do circuito simplificado utilizado para descrever o desempenho de uma membrana de separação de CO₂, imagem adaptada de [18].

A Figura 2 representa as duas células (carbonatos fundidos, CF e o óxido sólido, OS) com os seus ramos iónicos que são responsáveis pelo transporte iónico no interior das células (correntes I_j , com $j=CF$ ou OS), com as suas resistências iónicas (R_i) e voltagens termodinâmicas ($V_{o,j}$), que são os elementos principais do circuito.

A reação (1) descrita anteriormente e a (3), abaixo, podem ser assumidas para as células de carbonatos fundidos e de óxido sólido, respetivamente.



Do lado da alimentação da membrana a reação direta (1) combina-se com a reação inversa (3) ($\text{CO}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$). Do lado da permeação da membrana acontece a combinação oposta ($\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$). Deste modo não há fluxo líquido de eletrões ou de oxigénio molecular.

Os carbonatos e os óxidos exibem voltagens termodinâmicas ($V_{o,j}$) distintas, devido às variações de energia livre nas reações apresentadas, que podem ser expressas como:

$$V_{o,CF} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{p\text{CO}_{2,f}}{p\text{CO}_{2,p}} + \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p\text{O}_{2,f}}{p\text{O}_{2,p}} \quad (4)$$

$$V_{o,OS} = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p\text{O}_{2,f}}{p\text{O}_{2,p}} \quad (5)$$

onde $p\text{O}_2$ e $p\text{CO}_2$ correspondem à pressão parcial de oxigénio e de dióxido de carbono na fase gasosa, e as letras f e p referem-se aos lados da membrana, f ao lado da alimentação (do inglês *feed*) e p ao lado de permeação (do inglês *permeate*), R e T são a constante dos gases perfeitos e a temperatura absoluta, respetivamente.

Para um efluente gasoso rico em CO_2 e com uma modesta quantidade de O_2 , seria de esperar gradientes com o mesmo sinal, assumindo baixas pressões parciais de ambos os gases no lado do permeado, devido a ligeiro vácuo. Contudo, só é possível manter um fluxo constante de iões de carbonato do lado da alimentação para o lado da permeação (reação direta (1)) se existir um fluxo contrário de iões óxido através do eletrólito sólido (reação (3) para trás). Isto significa que a célula de carbonatos fundidos funciona em modo galvânico (reação espontânea) enquanto que a célula de concentração de óxido sólido é forçado a funcionar em modo eletrolítico.

Este raciocínio pode ser desenvolvido usando relações padrão para células galvânicas e eletrolíticas. Assumindo perdas ohmicas dominantes em ambas as células, as tensões correspondentes das células individuais (V_{CF} e V_{OS}) podem ser descritas por:

$$V_{CF} = V_{o,CF} - |I_{CF}| \cdot R_{CF} \quad (6)$$

$$V_{OS} = V_{o,OS} - |I_{OS}| \cdot R_{OS} \quad (7)$$

Considerando também o circuito equivalente apresentado na Figura 2 as tensões e correntes de trabalho devem obedecer a:

$$V = V_{CF} = V_{OS} \quad (8)$$

$$I = |I_{CF}| = |I_{OS}| \quad (9)$$

Combinando as equações (4) e (9), pode-se expressar I como uma função das condições fronteira da membrana e condutividades parciais do óxido sólido e carbonatos fundidos ($\sigma_{p,j}$) na membrana:

$$I = \frac{RT}{2F(R_{CF} + R_{OS})} \ln\left(\frac{pCO_{2,f}}{pCO_{2,p}}\right) = \frac{SRT \cdot \sigma_{p,CF} \cdot \sigma_{p,OS}}{2Fd \cdot (\sigma_{p,CF} + \sigma_{p,OS})} \ln\left(\frac{pCO_{2,f}}{pCO_{2,p}}\right) \quad (10)$$

A resistência (R_j) e as condutividades (σ_j) de ambas as fases estão relacionadas segundo $R_j = L/\sigma_j \cdot S$, com S e L sendo a área e espessura da membrana, respetivamente. A condutividade ambipolar do compósito ($\sigma_{p,OS} \cdot \sigma_{p,CF} / (\sigma_{p,OS} + \sigma_{p,CF})$) depende das fases constituintes (composição), das suas frações em volume, da microestrutura e da temperatura. A corrente na célula pode assim ser expressa como uma função da fração em volume das duas fases e das suas condutividades nominais como fases puras:

$$I = \frac{SRT \cdot (1-\chi) \sigma_{CF} \cdot \chi \sigma_{OS}}{2Fd \cdot [(1-\chi) \sigma_{CF} + \chi \sigma_{OS}]} \cdot \ln\left(\frac{pCO_{2,f}}{pCO_{2,p}}\right) \quad (11)$$

Na equação apresentada acima a condutividade parcial de cada fase é assumida como uma função direta da condutividade da fase pura ponderada pela correspondente fração em volume (e.g., $\sigma_{p,OS} = \chi \cdot \sigma_{OS}$). A conversão da corrente em fluxo de permeação molar de CO_2 ($J_{CO_2} = I/2FS$), considerando o efeito de tortuosidade (τ) no rendimento do transporte iónico, origina:

$$J_{CO_2} = \frac{RT}{4F^2 d} \frac{1}{\tau} \sigma_{amb} \ln \frac{pCO_{2,f}}{pCO_{2,p}} \quad (12)$$

Nesta equação (12) a tortuosidade é introduzida como um parâmetro global. Fatores de tortuosidade distintos podem igualmente ser considerados para cada fase [18].

3. Comentários finais

Existe uma base de conhecimento razoável sobre o modelo de funcionamento das membranas compósitas estando ainda disponíveis múltiplos resultados sobre ensaios de permeação. Contudo, permanecem por elucidar as influências reais dos contributos de ambas as

fases no fluxo de CO_2 . Em particular, desconhece-se o real papel da microestrutura da fase cerâmica no transporte iônico ambipolar e sabe-se muito pouco sobre a cinética dos processos de superfície. O presente trabalho tenta incidir nestes dois pontos, procurando partir de materiais compósitos com alguma semelhança em termos de composição de fases mas diferentes microestruturas. Como complemento, tenta-se uma primeira caracterização de processos de eletrodo por espectroscopia de impedância, incluindo diversas condições de operação. A impossibilidade de separar os processos de eletrodo/superfície da componente microestrutural implica a consideração conjunta destes dois efeitos como centrais no estudo em vista.

II Procedimento experimental

No decorrer deste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais utilizados ao longo deste estudo. Partindo de uma listagem de reagentes usados, apresentam-se as composições em fases dos materiais obtidos, com particular detalhe em relação às soluções de processamento ensaiadas, nem sempre com sucesso. Complementa-se esta apresentação com a enumeração das principais técnicas experimentais usadas, condições e dispositivos experimentais envolvidos.

1. Preparação do esqueleto poroso de CGO

A solução escolhida no presente trabalho para a preparação de membranas compósitas envolveu a consolidação inicial de um esqueleto de óxido poroso (céria dopada com 10 at% Gd, CGO, da Praxair), seguido de impregnação pelos carbonatos fundidos. Das várias soluções disponíveis para a obtenção de um cerâmico poroso, optou-se aqui pela utilização de um agente formador de poros, inorgânico, que pudesse ser facilmente removido. Assim, o formador de poros usado foi o NaCl (Merck, 99% de pureza). Das razões para o uso de NaCl como formador de poros destacam-se o baixo custo e fácil aquisição, rápida e fácil dissolução em água e não toxicidade. Esta escolha encontra suporte em diversos trabalhos publicados [19] - [20].

O NaCl foi primeiramente sujeito a uma calcinação a 400 °C durante 2 horas, para que fosse removida humidade que pudesse existir, e de seguida foi efetuada uma peneiração para a obtenção de diferentes granulometrias de NaCl, apresentadas na Tabela 2. Depois de peneirado, as diferentes granulometrias de NaCl foram armazenadas na estufa a 100 °C.

Tabela 2: Diferentes tamanhos de partícula do NaCl.

Fração	Tamanho de partícula (µm)
I	425 – 250
II	250 – 150
III	150 – 90

Após tentativas de ajuste e otimização de vários parâmetros como descrito na seção dos resultados e discussão, os esqueletos de CGO foram preparados usando o NaCl com granulometria compreendida entre 150 e 90 µm (fração III), com proporção volúmica de CGO e NaCl de 85:15, respetivamente. Os constituintes foram misturados usando um moinho (Retsch PM100) a 200 rpm, durante 30 minutos, com troca de rotação de 5 em 5 minutos. Utilizou-se uma

cuba de *nylon* com bolas de zircónia, com a razão entre o peso do pó e as bolas de 1:10.

Completada a fase de homogeneização, procedeu-se à conformação das amostras utilizando uma prensa uniaxial (P/O/WEBER) e uma força de 5 kN com um molde de 1 cm de diâmetro, o que equivale à utilização aproximadamente de uma pressão de 65 MPa. De seguida as amostras foram submetidas a uma prensagem isostática de 200 MPa durante 15 minutos.

Após a prensagem foi feita uma pré consolidação do cerâmico com NaCl, a 795 °C (abaixo do ponto de fusão do NaCl) por um período de 2 horas. Feita a pré-consolidação, procedeu-se à remoção do NaCl através de lavagens sucessivas com água destilada. Os esqueletos foram posteriormente submetidos a diferentes tratamentos térmicos tendo em vista melhorar a sua consolidação, como explicado na seção de resultados.

2. Preparação das membranas compósitas

Para obter o compósito foi efetuada uma impregnação do esqueleto poroso de CGO com uma mistura eutética de carbonato de lítio (LC – Li_2CO_3 , Sigma Aldrich, 99% de pureza) e de carbonato de sódio (NC – Na_2CO_3 , Sigma Aldrich, 99% de pureza). Antes de proceder à impregnação, é efetuada a mistura de LC com NC através de moagem no moinho de alta energia a 650 rpm, durante 30 minutos, com troca de rotação de 5 em 5 minutos. Tendo sido efetuada a mistura dos carbonatos procedeu-se à conformação de amostras deste pó em discos com diâmetro semelhante à do esqueleto poroso.

A impregnação foi efetuada sob vácuo ligeiro num forno tubular, à temperatura de 700 °C, durante 1 hora. A taxa inicial de aquecimento foi de 5 °C por minuto até atingir 500 °C, ponto de fusão da mistura eutética de carbonatos. A partir dessa temperatura, reduziu-se a taxa de aquecimento para 3 °C/min. Atingida a temperatura de 700 °C, é aplicado o vácuo para retirar possíveis bolhas de ar dos poros e garantir que a impregnação é total. Após o tempo de patamar, a amostra arrefeceu a uma taxa de 3 °C/min.

Na Figura 3 é apresentado o esquema da disposição das pastilhas do esqueleto poroso e dos carbonatos. A utilização de uma pastilha de carbonatos por baixo e de outra por cima do esqueleto poroso serve para garantir que a impregnação ocorre quer por capilaridade quer por gravidade, fazendo com que a mesma seja eficaz.

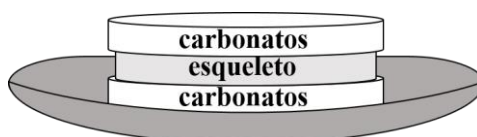


Figura 3: Esquema do processo de impregnação, onde são utilizadas duas pastilhas de carbonatos.

Após a impregnação, as amostras foram polidas para que fosse removido o excesso de carbonatos à superfície, e devidamente guardadas num exsiccador para impedir a ação da humidade do ar.

3. Caracterização física e microestrutural

3.1. Densidade

Após a sinterização das amostras de CGO poroso, procedeu-se à determinação da densidade das mesmas utilizando o método geométrico simples (ρ_{geo}) e o método de Arquimedes (ρ_{Arq}). A densidade geométrica foi calculada a partir da massa e respetivas dimensões da amostra (diâmetro e espessura):

$$\rho_{geo} = \frac{m}{V} \quad (13)$$

A densidade por Arquimedes foi calculada a partir da seguinte expressão:

$$\rho_{Arq} = \frac{m_{seca}}{(m_{húmida} - m_{aparente})} \times \rho_{água, T_{ambiente}} \quad (14)$$

em que m_{seca} , $m_{húmida}$ e $m_{aparente}$ correspondem às massas da pastilha seca, impregnada ($m_{húmida}$) e suspensa em água ($m_{aparente}$), respetivamente.

A densificação é obtida através da razão da densidade geométrica ou densidade de Arquimedes pelo valor teórico da densidade do CGO comercial ($\rho_{teo} = 7,2 \text{ g/cm}^3$):

$$D = \frac{\rho}{\rho_{teo}} \times 100 \quad (15)$$

Com os valores das densificações obtidas é então permitido saber qual a porosidade aberta (densificação por Arquimedes) e fechada (densificação geométrica) de cada amostra.

Após a impregnação dos esqueletos porosos, o volume de carbonatos, V_{NLC} , determinou-se através da seguinte equação:

$$V_{NLC} = \left[\rho_{geo, CGO} - \frac{\frac{D_{Arq}}{100} \times \rho_{teo, CGO}}{\rho_{teo, NLC}} \right] \times 100 \quad (16)$$

assumindo que para a mistura eutética de NLC o valor da densidade teórica é cerca de 2,33 g/cm³.

A porosidade remanescente foi determinada da seguinte forma:

$$V_{\text{poros}} = 100 - V_{\text{CGO}} - V_{\text{NLC}} \quad (17)$$

3.2. Microscopia Eletrônica de Varrimento

As microestruturas das amostras foram caracterizadas recorrendo a um microscópio eletrônico de varrimento, SEM (do inglês *scanning electron microscope*), da marca Hitachi, modelo SU-70, equipado com detetores de elétrons secundários e retrodifundidos e com um sistema de microanálise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS, de *energy dispersive spectroscopy*) Bruker Quantax 400.

O princípio de funcionamento de um SEM baseia-se no varrimento da superfície da amostra em estudo por um feixe de elétrons acelerados e manipulados que incide na amostra, sendo detetados vários tipos de emissões resultantes da interação desse feixe com a amostra, nomeadamente a retrodispersão de elétrons primários, a emissão de elétrons secundários, a emissão de raios-x, a emissão de elétrons de Auger e a emissão de fótons por excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução da amostra (catodoluminescência). As emissões mais importantes para o SEM, das mencionadas acima, são as primeiras três.

A retrodispersão de elétrons primários é aproximadamente elástica, o que torna este efeito bastante útil para a distinção de dois elementos químicos presentes na amostra. O rendimento da emissão deste tipo de elétrons aumenta com o número atômico.

A emissão de elétrons secundários deve-se à ionização dos átomos da amostra pelo que são emitidos com energias bastante inferiores às energias dos primários. Devido a estas baixas energias, estes elétrons são extremamente atenuados por qualquer relevo que possa existir na amostra, pelo que são utilizados para fazer a imagem topográfica da amostra.

A emissão de raios-X é útil para estudar a composição química da amostra visto que cada elemento emite raios-X característicos do seu número atômico [21].

Com a utilização da SEM obtiveram-se imagens dos esqueletos porosos e compósitos, onde se torna possível observar as diferentes fases presentes na amostra e a sua distribuição, podendo assim obter informações sobre a composição e estrutura da amostra.

Antes de se proceder à avaliação microestrutural é necessário preparar as amostras para que seja melhorada a sua condutividade elétrica superficial. Nesta preparação, a amostra é

fraturada e colocada num suporte metálico (de alumínio) utilizando cola de carbono para a fixar. Finalmente a amostra é coberta com um filme fino de carbono.

4. Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância

4.1. Fundamentos teóricos

Para caracterização elétrica das amostras foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância. Com esta técnica pretende-se determinar a condutividade elétrica das amostras em estudo, mas a espectroscopia de impedância também é muito útil para se perceber se a resistência total do material é proveniente do interior de grão ou da fronteira de grão/interfaces, podendo assim avaliar a qualidade e homogeneidade de um eletrocerâmico, ou medir valores correspondentes aos comportamentos capacitivos e resistivos dos materiais em estudo.

A técnica de espectroscopia de impedância consiste na aplicação de uma tensão sinusoidal de baixa amplitude numa amostra de geometria definida e no registo da sua resposta, medindo-se a amplitude e a alteração da fase de resposta em termos de corrente.

A tensão sinusoidal aplicada à amostra pode ser descrita pela seguinte equação:

$$V(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (18)$$

onde V_0 é a amplitude do sinal, ω é a frequência angular e t o tempo. A resposta à tensão aplicada é uma corrente elétrica (I). Esta também é sinusoidal e descrita da seguinte forma:

$$I(\omega, t) = I_0 e^{i\omega t + \varphi} \quad (19)$$

onde I_0 representa a amplitude da corrente e φ representa o ângulo de fase entre o sinal sinusoidal da tensão que foi aplicada e o sinal da resposta, ou seja, é o desfasamento ou diferença de fase relativamente à tensão de entrada.

A impedância, de forma idêntica à lei de Ohm, é definida pela razão entre a tensão aplicada e a corrente elétrica e é descrita da seguinte forma:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} \quad (20)$$

A impedância é uma grandeza vetorial e é normalmente apresentada como um número complexo tal como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (21)$$

onde Z' é a componente real e Z'' representa a componente imaginária. Os valores de impedância podem ser representados num gráfico de Z' vs $-Z''$. Este gráfico é denominado por diagrama de Nyquist (Figura 4).

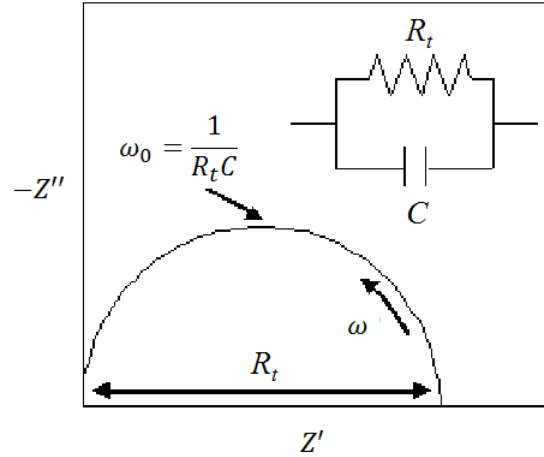


Figura 4: Diagrama de Nyquist típico relativo a um circuito RC paralelo, imagem adaptada de [22].

Os pontos que constroem o diagrama de Nyquist correspondem a valores de impedâncias a frequências diferentes. O grande intervalo de frequências utilizado nesta técnica torna possível identificar as contribuições resistivas e capacitivas de diferentes partes da amostra em estudo. As contribuições resistivas estão associadas ao impedimento de circulação de cargas (iões) e as contribuições capacitivas acontecem devido a diferentes processos de polarização em diferentes zonas da amostra, nomeadamente à acumulação de cargas em interfaces. Tendo em consideração estas contribuições torna-se possível estabelecer uma relação entre estes fenómenos, resistivos e capacitivos, e o comportamento de um circuito constituído por uma resistência e um condensador em paralelo (circuito RC, na Figura 4). Esta analogia permite descrever o comportamento dos materiais em termos dos chamados circuitos equivalentes.

Tendo em consideração que as impedâncias de um elemento resistivo (Z_R) e de um elemento capacitivo (Z_C) são dadas por:

$$Z_R = R_t \quad (22)$$

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (23)$$

onde R_t corresponde à resistência e C corresponde à capacidade, a impedância equivalente do circuito acima mencionado pode descrever-se como:

$$Z(\omega) = \frac{\frac{1}{R_t}}{\omega C^2 + \frac{1}{R_t^2}} - i \frac{\omega C}{(\omega C)^2 + \frac{1}{R_t^2}} \quad (24)$$

A impedância do circuito RC corresponde a um semicírculo (como se vê na Figura 4) com raio $r = \frac{R_t}{2}$. Sabendo o máximo de Z'' , a chamada frequência de relaxação é obtida através da expressão:

$$\omega_0 = \frac{1}{R_t C} \quad (25)$$

Em sólidos policristalinos condutores iônicos distinguem-se normalmente três regiões com comportamentos diferenciados. Estas três regiões correspondem ao interior de grão, à fronteira de grão e à interface material-elétrodo. Os comportamentos podem ser descritos através da associação em série de circuitos RC onde estes circuitos apresentam tempos de relaxação diferentes que estão dependentes dos comportamentos de cada região da amostra.

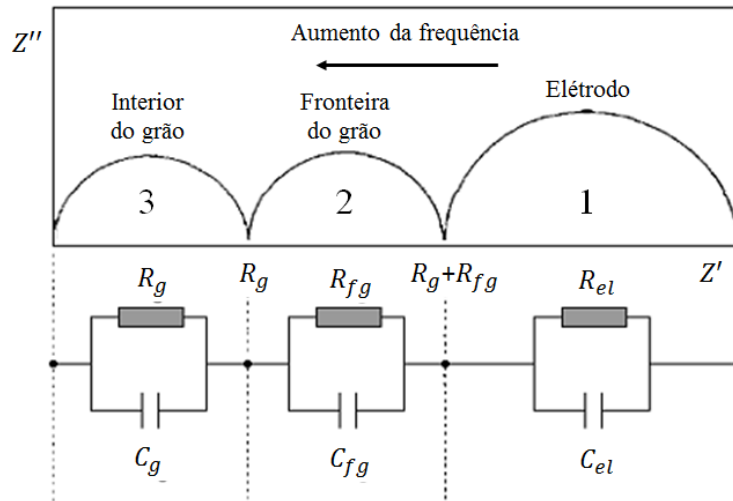


Figura 5: Espectro de impedância e respetivo circuito equivalente (R_g – resistência do interior do grão, R_{fg} – resistência da fronteira de grão, R_{el} – resistência de polarização do elétrodo, C_g – capacidade do interior de grão, C_{fg} – capacidade da fronteira de grão, C_{el} – capacidade do elétrodo), imagem adaptada de [22].

A Figura 5 representa uma resposta modelo de um eletrólito cerâmico, onde são distinguidos três semicírculos. O semicírculo de frequências mais altas corresponde aos fenómenos relativos ao interior de grão, o semicírculo de frequências intermédias corresponde aos fenómenos que acontecem na fronteira de grão enquanto que o semicírculo das frequências mais baixas corresponde aos fenómenos da interface material-eléctrodo. Tendo presente que as frequências de relaxação que correspondem a cada um dos fenómenos diferem em ordem de grandeza, a técnica de espectroscopia de impedância torna-se uma ferramenta de grande interesse no que corresponde à separação das diferentes contribuições, [22], [23], [24], [25].

5. Metodologia

As propriedades eléctricas destes materiais foram estudadas por espectroscopia de impedância. Para tal foram aplicados eléctrodos de ouro de modo a assegurar o contacto eléctrico. A aplicação destes eléctrodos foi realizada por pintura com pasta de ouro e a sua consolidação feita por tratamento térmico a cerca de 700 °C. O dispositivo experimental envolveu um porta-amostras, um analisador de impedância e um forno. O porta-amostras é composto por um tubo de alumina, que contém no interior uma cânula cerâmica com múltiplos canais onde passam fios de ouro que garantem o contacto eléctrico entre as amostras e analisador de impedância. A cânula cerâmica garante o isolamento eléctrico entre fios de ouro Figura 6. Após a montagem do porta-amostras, este é inserido num forno tubular.

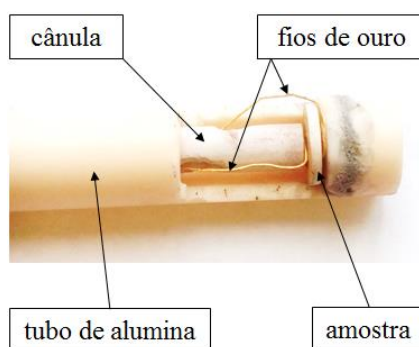


Figura 6: Porta amostras utilizado nas medições de impedância.

Todos os espectros foram obtidos com um analisador de impedância *HP 4284A* (20 Hz-1 MHz), em condições isotérmicas entre cerca de 250 e 700 °C. Os resultados obtidos foram analisados com recurso ao programa *ZView® V3.0* (1990-2007, Derek Johnson, Scribner Associates, Inc.), para determinação do valor da resistência total do electrólito (R_t). Os valores de

resistência foram depois utilizados no cálculo da condutividade (σ) das amostras, considerando também as suas dimensões, segundo a equação:

$$\sigma = \frac{L}{R_t S} \quad (26)$$

onde L é a espessura da amostra e S é a área dos elétrodos.

Nas medidas realizadas nos compósitos foi estudado o efeito de várias atmosferas contendo dióxido de carbono (CO₂), ar, oxigênio (O₂), e misturas de CO₂ e O₂. Em todos os casos foi também realizada uma série de ensaios humedecendo estas misturas gasosas, forçando o fluxo gasoso através de um frasco para lavagem de gases, com água à temperatura ambiente.

III Resultados e discussão

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos no decorrer do trabalho. Inicialmente são descritos todos os procedimentos realizados no ajuste e otimização do esqueleto cerâmico de CGO, utilizando diferentes tamanhos de partícula e quantidade de NaCl como formador de poros, e sinterizando a diferentes temperaturas. Esta fase de ajuste e otimização foi sempre acompanhada pela caracterização microestrutural das amostras. De seguida é descrito o procedimento adotado para efetuar a infiltração do esqueleto cerâmico.

Ainda nesta secção são apresentados os resultados obtidos na caracterização elétrica através de espectroscopia de impedância, tanto para as amostras porosas como para as amostras compósitas, seguindo-se a caracterização elétrica em diferentes atmosferas controladas, também para o esqueleto poroso e para os compósitos.

1. Ajuste e otimização do esqueleto cerâmico de CGO

Para produzir os esqueletos porosos de CGO foi usado o NaCl como formador de poros. Utilizaram-se diferentes frações volúmicas de NaCl e também diferentes granulometrias, para que se conseguisse atingir uma densificação do esqueleto poroso na ordem dos 70% em volume, como indicado na literatura [1]. Para conseguir uma aproximação de tal densificação do esqueleto poroso procedeu-se a uma série de ajustes. Os três parâmetros considerados inicialmente para as condições de otimização foram a granulometria do NaCl, a fração volúmica de NaCl e a temperatura de sinterização.

Tendo como referência a informação da Tabela 2 (Capítulo II), nos primeiros testes efetuados, optou-se por utilizar a fração I de NaCl com granulometria compreendida entre 425 e 250 μm . Prepararam-se dois conjuntos de amostras com proporções volúmicas de CGO e NaCl iguais a 65:35 e 85:15, de forma a comparar as densificações dos esqueletos obtidos e escolher qual a fração volúmica de NaCl a usar. Após a pré-consolidação das pastilhas e remoção do NaCl, as amostras foram sinterizadas a 1300 °C e 1500 °C. Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos para as diferentes frações volúmicas.

Observando os resultados obtidos, as amostras que apresentam uma densificação mais próxima da requerida são a amostra com a fração 35% de NaCl sinterizada a 1500 °C e a amostra com a fração de 15% de NaCl sinterizada a 1300 °C.

Tabela 3: Comparação de densificações geométricas e de Arquimedes obtidas inicialmente em esqueletos de CGO sinterizados numa gama de temperaturas mais elevada.

Tamanho da partícula de NaCl (µm)	Fração volúmica de NaCl (%)	Temperatura de sinterização (°C)	Densificação (%)	
			Geométrica	Arquimedes
425 – 250	35	1300 (4h)	51	54
		1500 (4h)	72	76
	15	1300 (4h)	65	71
		1500 (4h)	86	96

Recorreu-se ainda ao SEM para perceber como se apresentava o esqueleto poroso. Perante as imagens obtidas por SEM (Figura 7), observa-se que as amostras sinterizadas a 1500 °C (imagens b) e d)) apresentam uma porosidade muito fechada, tanto com a fração de 35 % como de 15% de NaCl. Para a temperatura de 1300 °C, a amostra com maior teor em NaCl tinha uma baixa densificação. Portanto, a fração volúmica de NaCl foi fixada em 15%.

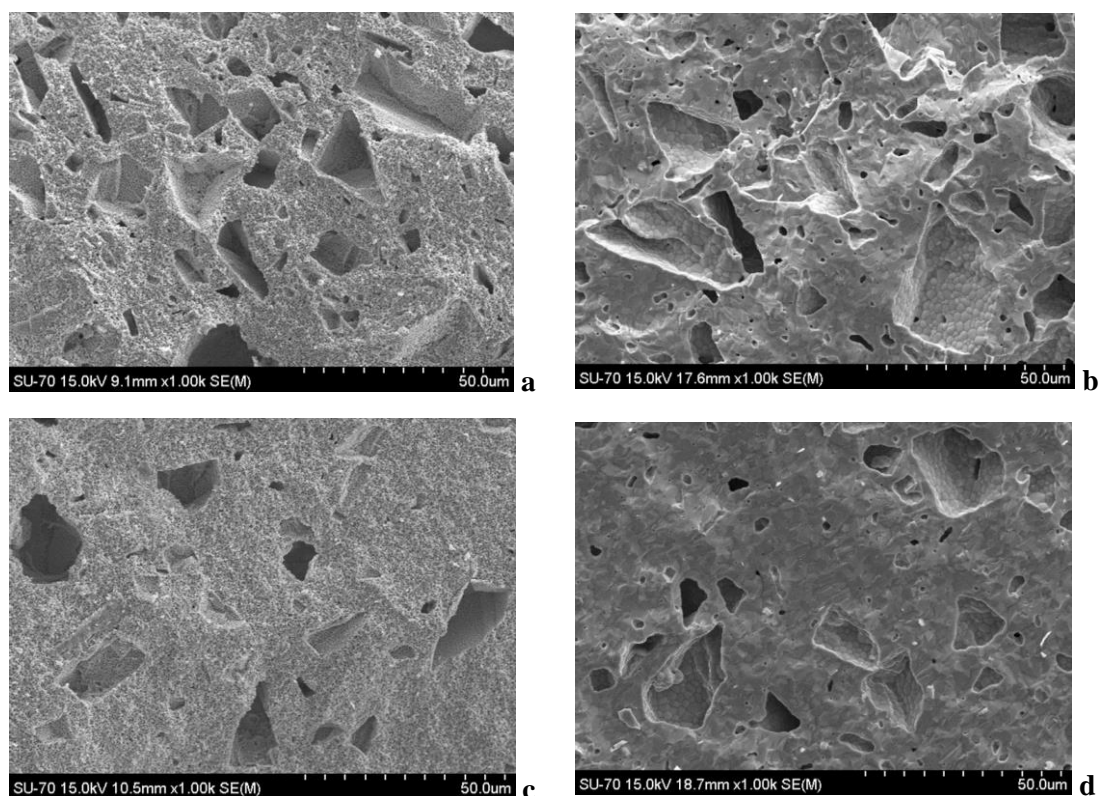


Figura 7: Imagens obtidas por SEM: a) amostra com fração volúmica de 35% de NaCl sinterizada a 1300 °C, b) amostra com fração volúmica de 35% de NaCl sinterizada a 1500 °C, c) amostra com fração volúmica de 15% de NaCl sinterizada a 1300 °C e d) amostra com fração volúmica de 15% de NaCl sinterizada a 1500 °C.

Como também se pode verificar na Figura 7, todas as amostras apresentam grandes poros. Com o intuito de tentar reduzir estes poros procedeu-se ao ajuste da granulometria do NaCl utilizando agora a fração III de NaCl, com granulometria no intervalo de 150 e 90 μm . Mantendo a fração volúmica de NaCl de 15% ajustaram-se as temperaturas de sinterização para 1150 e 1300 $^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas. Os valores das densificações obtidas estão apresentados na Tabela 4. Como se pode observar, os valores de densificação a 1300 $^{\circ}\text{C}$ são semelhantes aos anteriores.

Tabela 4: Comparação de densificações geométricas e de Arquimedes obtidas em esqueletos de CGO usando menores tamanhos de partícula de NaCl e mais baixa gama de temperaturas de sinterização.

Tamanho de partícula do NaCl (μm)	Fração volúmica de NaCl (%)	Temperatura de sinterização ($^{\circ}\text{C}$)	Densificação (%)	
			Geométrica	Arquimedes
150 - 90	15	1150	54	57
		1300	63	68

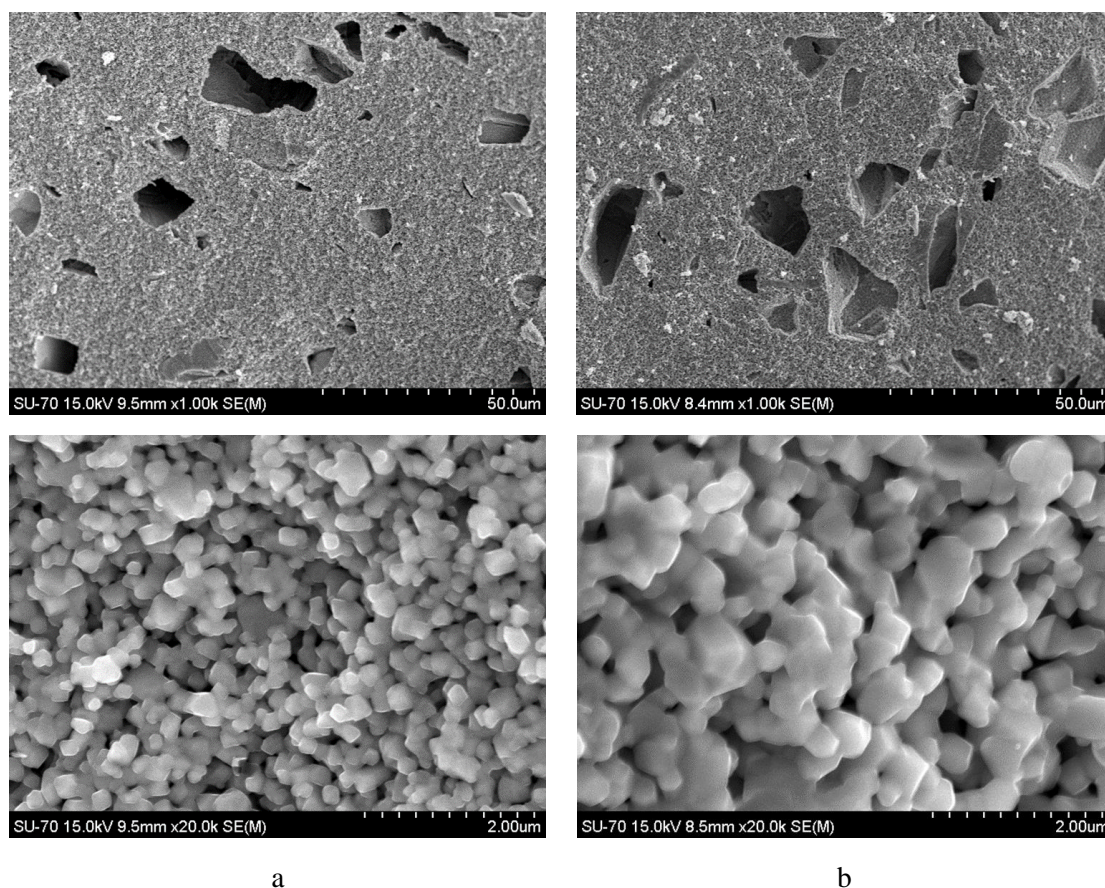


Figura 8: Imagens obtidas por SEM: a) conjunto de imagens (superior e inferior) da amostra com fração volúmica de 15% de NaCl sinterizada a 1150 $^{\circ}\text{C}$, b) conjunto de imagens (superior e inferior) da amostra com fração volúmica de 15% de NaCl sinterizada a 1300 $^{\circ}\text{C}$.

Recorreu-se novamente ao SEM (Figura 8) para verificar se as amostras tinham ficado mais homogêneas, ou seja, se os grandes poros tinham diminuído. Contudo, como se pode

verificar pelas imagens da Figura 8, os poros de grandes dimensões continuam a aparecer nas amostras. Antecipando as conclusões desta fase do trabalho, refira-se desde já que esta solução de processamento foi a usada para a preparação de membranas para posterior caracterização elétrica, tendo sido adotadas as designações de CGO1150 e CGO1300 para distinguir as diferentes temperaturas de processamento.

De acordo com as observações por SEM, os grandes poros observados possuíam dimensões em tudo compatíveis com os tamanhos de partícula de NaCl usados. Isso poderia significar que se deveriam obter resultados distintos trabalhando com um tamanho de partículas do NaCl inferior. Seguindo esta linha de pensamento recorreu-se à peneiração do NaCl (fração III, granulometria 150-90 μm) usando uma tela fina (Tela 120). Outra tentativa envolveu a dissolução do NaCl em etanol PA. As partículas sedimentadas foram decantadas e a solução foi colocada numa estufa de modo a permitir a evaporação do solvente e a precipitação do NaCl. No sentido de tentar reduzir a dimensão das partículas de NaCl também foi efetuada uma moagem de alta energia em etanol, com CGO e NaCl, a 650 rpm durante 30 minutos, com troca de rotação de 5 em 5 minutos. Todos estes processos foram efetuados com uma fração volúmica de NaCl de 15%. Os resultados das densificações para estes processos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Comparação de densificações geométricas e de Arquimedes de diferentes processos de preparação de esqueletos porosos de CGO.

Processo	Temperatura de sinterização (°C)	Densificação (%)	
		Geométrica	Arquimedes
Tela 120	1150	52	54
	1300	59	62
Dissolução e recristalização	1150	52	55
	1300	59	64
Moagem Alta Energia com álcool	1150	51	53
	1300	55	63

Como se pode observar na Tabela 5, as densificações são semelhantes às anteriores, mas nas imagens obtidas por SEM (Figura 9), os grandes poros continuam a aparecer independentemente do processo utilizado ou da temperatura de sinterização, talvez algo mitigados no caso da moagem conjunta com CGO. O progresso conseguido com qualquer das soluções foi muito limitado.

Após estas tentativas submeteram-se algumas das amostras com 85% de CGO em volume a um único tratamento térmico de modo a permitir a fusão do NaCl (~800 °C) seguido da sua evaporação (temperaturas acima dos 1413 °C). Na Tabela 6 são apresentadas as densificações obtidas com este processo. Novamente verificou-se por SEM (Figura 10) que os grandes poros se mantinham nas amostras.

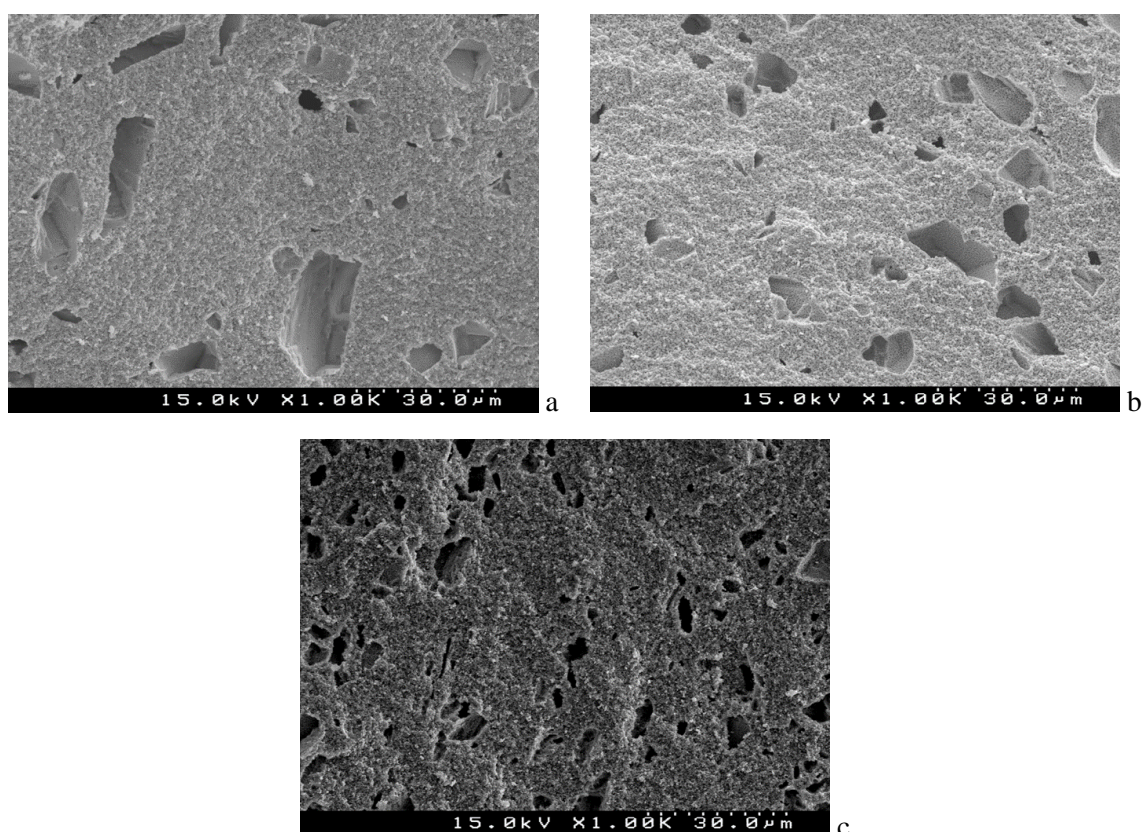


Figura 9: Imagens obtidas por SEM: a) amostra obtida pelo processo com tela120 e sinterizada a 1150 °C, b) amostra obtida pelo processo de dissolução e recristalização e sinterizada a 1300 °C, c) imagem obtida pelo processo de moagem a alta energia com álcool e sinterizada a 1150 °C.

Tabela 6: Comparação das densificações para o processo onde o NaCl foi evaporado durante a sinterização.

Temperatura de sinterização (°C)	Densificação (%)	
	Geométrica	Arquimedes
1450	62	64
1500	65	70
1550	72	77

Perante todos estes resultados optou-se por prosseguir o estudo produzindo amostras pelo processo mais simples e menos exigente em termos térmicos (Tabela 4). Permanece por esclarecer cabalmente a origem e como evitar a formação dos poros de grandes dimensões. Por um lado, não é fácil conseguir uma separação de reduzidos tamanhos de partícula do formador de poros (por exemplo, abaixo de 10 μm) sem alguma complexidade experimental. Por outro lado, o NaCl é manifestamente higroscópico e no indispensável período de manipulação em ar (prensagem) terá sempre a possibilidade de sofrer alterações substanciais do estado de aglomeração de partículas.

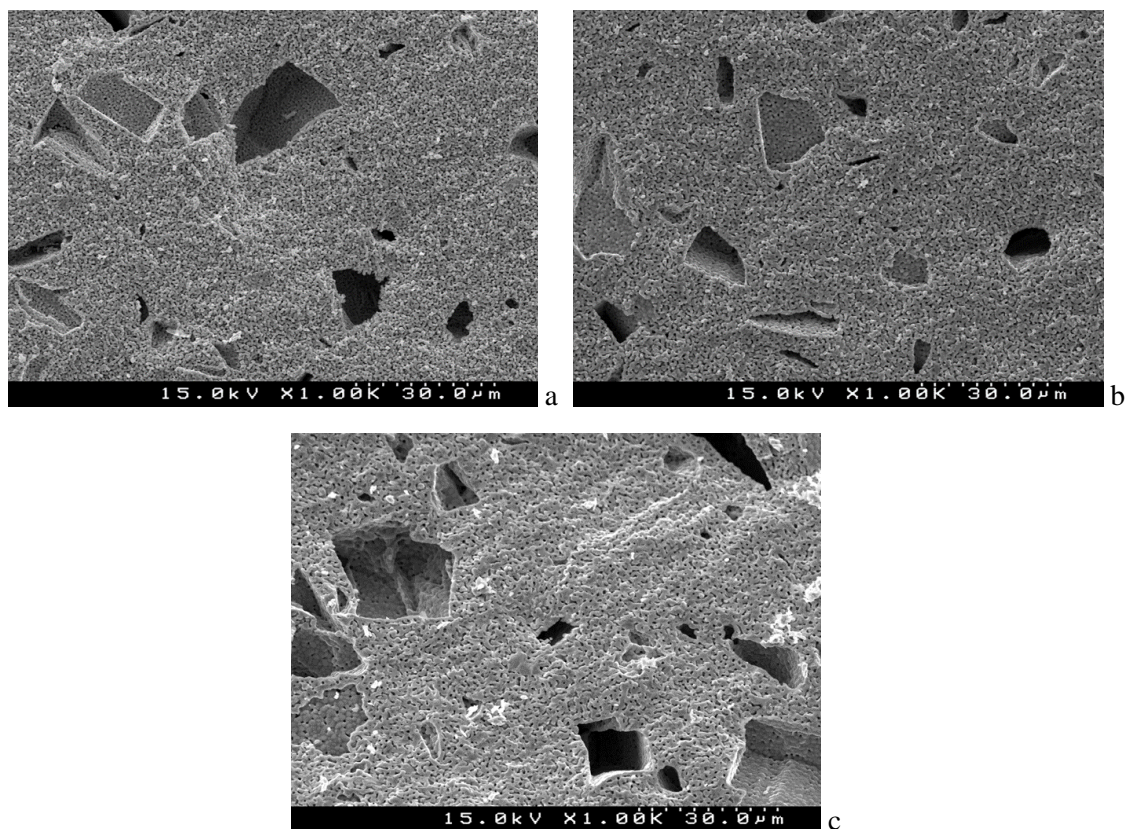


Figura 10: Imagens obtidas por SEM: a) amostra sinterizada a 1450 °C, b) amostra sinterizada a 1500 °C e c) amostra sinterizada a 1550 °C

A forma facetada de alguns dos poros de grandes dimensões e a óbvia distribuição bimodal de tamanhos de poros (muito grandes e muito pequenos) parecem também sugerir que somente os de grandes dimensões são realmente gerados pela presença de NaCl, podendo os de pequenas dimensões resultar somente de uma incipiente densificação do cerâmico face às baixas temperaturas de processamento. Assim, independentemente da condição do NaCl precursor (distribuição granulométrica), parece que se poderá verificar crescimento de tamanho de partícula durante a fase inicial do aquecimento, desaparecendo simplesmente as partículas mais pequenas de NaCl. Isto pode-se explicar facilmente atendendo ao baixo ponto de fusão deste sal. Este processo deverá anteceder o processo de sinterização do esqueleto cerâmico, somente eficaz na presença de fase líquida. Nestas circunstâncias, todas as tentativas de manipular a distribuição de tamanho de poros por alteração da granulometria do NaCl estariam essencialmente condenadas ao fracasso. Curiosamente, este tipo de comportamento é diferente do verificado em processos de sinterização conjunta do CGO com os carbonatos alcalinos, que embora formem fase líquida perto dos 500 °C, não originam semelhante tipo de porosidade.

2. Infiltração do esqueleto cerâmico

Tendo como ponto de partida os esqueletos CGO1150 e CGO1300, estes foram impregnados com uma mistura eutética de NLC conforme descrito na seção experimental. Na Tabela 7 apresentam-se os parâmetros microestruturais das membranas compósitas e na Figura 11 encontram-se imagens dos esqueletos e membranas impregnadas, obtidas por SEM.

Tabela 7: Valores em percentagem do volume de CGO (V_{CGO}), volume dos carbonatos (V_{NLC}) e volume da porosidade (V_{poros})

Compósito	V_{CGO} (%)	V_{NLC} (%)	V_{poros} (%)
CGO1150i	56	35	9
CGO1300i	66	28	6

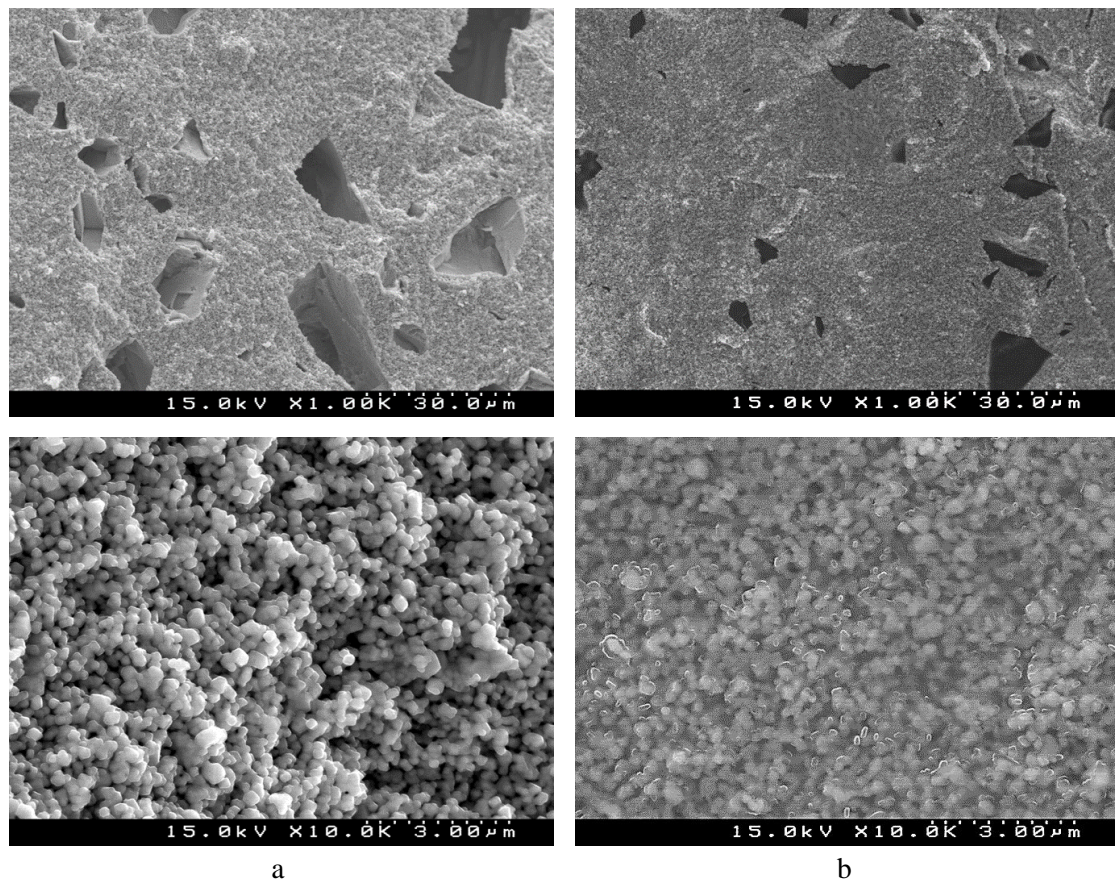


Figura 11: Imagens do esqueleto poroso (a) e esqueleto impregnado (b) obtidas por SEM em diferentes ampliações da amostra CGO1150.

Embora os esqueletos cerâmicos (CGO1150 e CGO1300) tenham sido submetidos a diferentes tratamentos térmicos, o volume de carbonatos impregnado é semelhante para ambas as

amostras. É de notar, observando os valores na Tabela 7, que a porosidade remanescente é inferior a 10% em ambas as amostras, o que garante o sucesso da preparação das membranas de dupla fase densa. Note-se ainda que os valores de porosidade remanescente são calculados com base em medições realizadas à temperatura ambiente. Nas condições normais de operação das membranas (acima do ponto de fusão dos carbonatos) terá de se verificar uma expansão relativa desta fase em relação ao cerâmico, ocupando por isso uma fração adicional do volume residual do esqueleto poroso. Como referência pode-se referir que as densidades dos carbonatos de lítio e sódio são 2,11 e 2,54, respetivamente, enquanto a densidade do NLC a 550 °C é de somente 2,00. Expansões de 5 a 20% são frequentes durante a fusão de diferentes tipos de sais.

A análise por SEM (apesar da distribuição bimodal de tamanho de poros no esqueleto poroso) permite concluir que as amostras obtidas preenchem os requisitos básicos em termos de percentagem de fases, ausência de porosidade aberta e clara percolação de ambas as fases.

3. Caracterização elétrica

A caracterização por espectroscopia de impedância dos esqueletos porosos e dos compósitos beneficiou de um conhecimento profundo destes materiais, desenvolvido no seio do grupo de investigação onde se realizou este trabalho [1], [22], [24], [25]. Ao longo dos últimos anos foram publicados diversos trabalhos onde se identificaram as condições ideais de medição, se conseguiu uma interpretação sólida dos fatores mais influentes nos espectros obtidos, tendo sido mesmo encontrados circuitos equivalentes que explicam o essencial do comportamento elétrico destes tipos de células [18], [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32].

No âmbito das principais conclusões importa referir o interesse em caracterizar estes materiais em duas gamas de temperaturas totalmente distintas, normalmente designadas por baixas e elevadas. Por baixas entende-se o domínio de temperaturas (até cerca de 300-350 °C) em que os carbonatos se encontram em estado sólido e em que o estudo de eletrólitos cerâmicos policristalinos como o CGO permite uma fácil observação dos chamados arcos de grão e fronteira de grão. Por temperaturas altas entende-se a gama de valores (acima dos 500 °C) em que os carbonatos se encontram fundidos, correspondendo ao que seriam temperaturas potenciais de operação para uma membrana de separação de CO₂.

O interesse no estudo do comportamento nestas duas gamas de temperaturas resulta da enorme disparidade de propriedades elétricas do óxido e do sal, que permite que a baixa temperatura o cerâmico domine o essencial do comportamento elétrico, enquanto a alta temperatura se verifique o domínio por parte dos carbonatos fundidos. Assim, no trabalho que se segue irá ser dada especial atenção à informação obtida nestas condições.

Enquanto a caracterização dos esqueletos e compósitos já beneficiou de um extenso trabalho prévio, a análise dos chamados arcos de eletrodo tem sido muito modesta. Ainda que com limitações decorrentes do tempo e condições experimentais disponíveis (gama de frequências limitada, acima de 20 Hz), esta será a componente mais original do que adiante se apresenta.

3.1. Espectroscopia de impedância em esqueleto poroso

Na Figura 12 são apresentados espectros de impedância correspondentes a distintas condições de utilização, a baixa temperatura (250 °C) e a alta temperatura (650 °C), para as amostras porosas. Como complemento apresenta-se ainda o tipo de resultados obtidos para uma temperatura intermédia (450 °C).

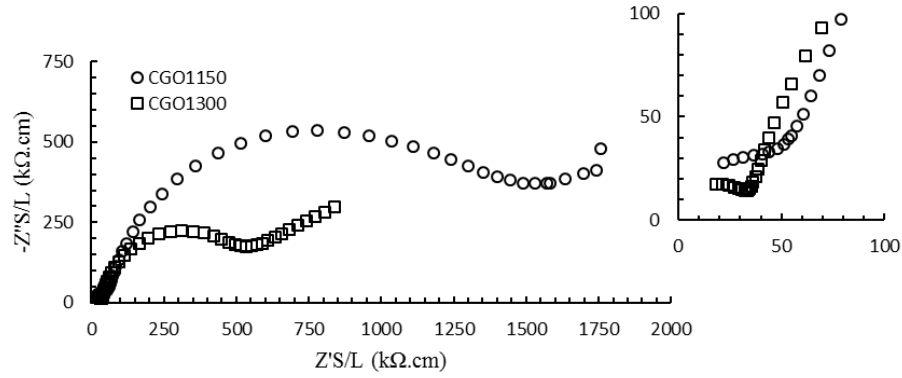
Nos espectros de baixa temperatura (Figura 12a), pode ser observada a alta frequência a existência de um pequeno arco que é típico do interior de grão da amostra cerâmica, mais evidente na amostra CGO1300. O arco de mais baixa frequência está relacionado com fenómenos de interface no interior do esqueleto cerâmico (fronteiras de grão e resistências de constrição), sendo fortemente sensível às diferenças microestruturais [33].

Com o aumento da temperatura (450 °C) o primeiro arco tende a desaparecer, aparecendo só o segundo arco relativo à resposta das interfaces internas da fase cerâmica na amostra (Figura 12b). A baixas frequências aparece agora o chamado arco de eletrodo. Embora à temperatura de 450 °C (Figura 12b) já não seja possível visualizar o arco relativo ao interior de grão, é ainda assim possível obter o valor da resistência do interior de grão através de extrapolação. A resistência de grão é então determinada fazendo um prolongamento do arco da interface, na gama de altas frequências, até que este intercete o eixo das abcissas.

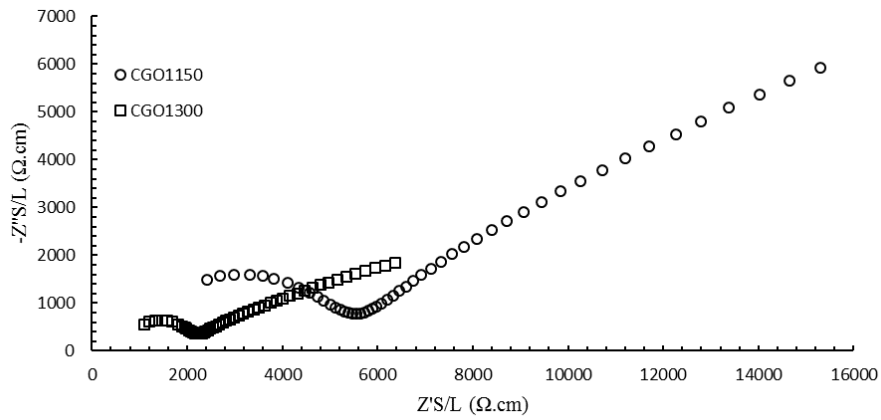
A temperaturas mais elevadas, neste caso a 650 °C (Figura 12c), o arco de eletrodo fica com uma melhor definição, parecendo resultar de duas contribuições parcialmente sobrepostas, uma de mais baixas frequências (porventura relacionada com fenómenos de difusão) e outra de frequências mais elevadas (transferência de carga). A esta temperatura o valor de resistência total é dado pelo valor que resulta da interseção do arco de eletrodo com o eixo das abcissas.

O prolongamento do espectro na gama de altas frequências para o quarto quadrante tem como justificação um conjunto de limitações experimentais que tornam impossível anular este comportamento indutivo. Trata-se de uma característica do dispositivo experimental e não do material/célula em estudo, podendo ser removido com recurso a *software* disponível. Contudo, as consequências deste procedimento são marginais em termos de rigor na estimativa do cálculo da resistência da célula.

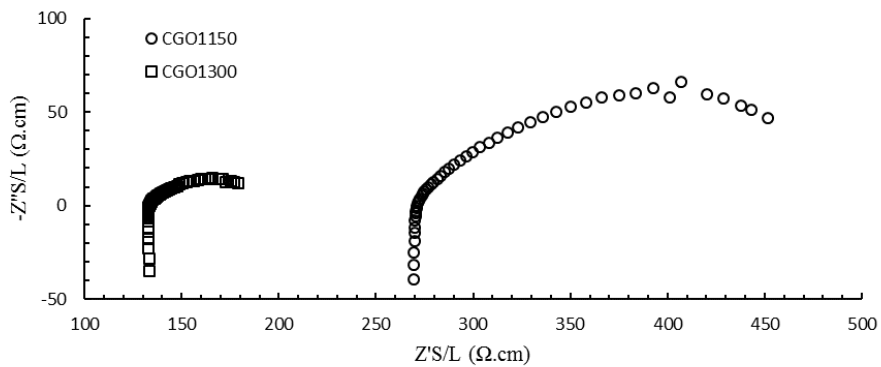
Uma conclusão a retirar de todos estes resultados é que a condutividade do esqueleto sinterizado a mais alta temperatura é sempre superior à do esqueleto processado a menor temperatura. Isto resulta duma natural alteração na percolação da fase cerâmica, mais eficaz quando se usa uma temperatura superior de sinterização.



a



b



c

Figura 12: Espetros de impedância obtidos a 250 °C (a), a 450 °C (b) e a 650 °C (c), todos com as duas amostras porosas, CGO1150 e CGO1300. Região de alta frequência detalhada no espetro obtido a 250 °C.

Com os resultados que foram obtidos recorrendo à espectroscopia de impedância, é possível estimar as condutividades total, do grão e também da interface. A condutividade, normalmente é apresentada em função da temperatura em gráficos de tipo Arrhenius ($\ln \sigma$ vs $1/T$). Neste tipo de representação a presença de regiões lineares indica que o comportamento segue uma dependência exponencial típica:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (27)$$

em que σ e σ_0 são a condutividade e o fator pré-exponencial da mesma, E_a é a energia de ativação da condutividade, e R e T são as já mencionadas constante dos gases perfeitos e temperatura absoluta, respetivamente. Na Figura 13 são apresentados os resultados para as amostras porosas CGO1150 e CGO1300.

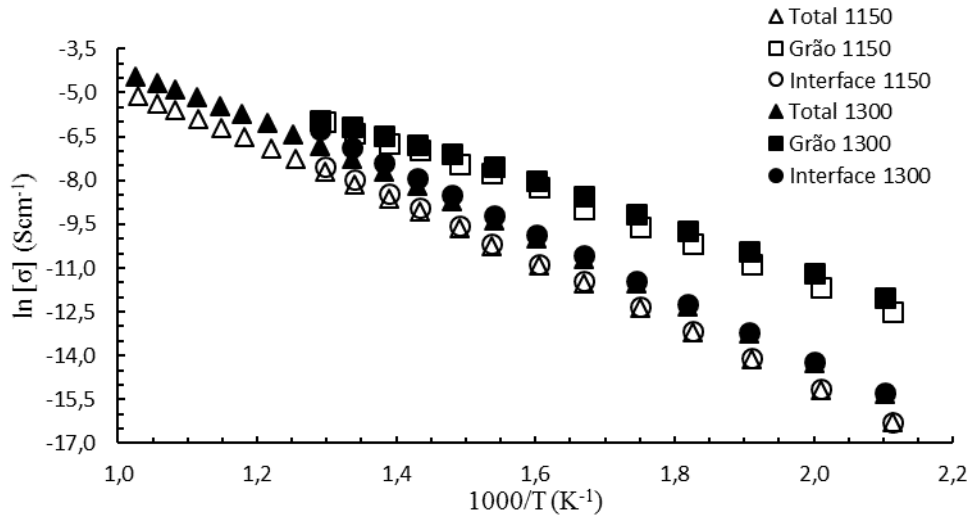


Figura 13: Condutividades total, do grão e da interface para as amostras porosas CGO1150 e CGO1300.

Como se pode observar, à medida que a temperatura vai aumentando também a condutividade vai aumentando, sendo aproximadamente linear o comportamento observado na gama de temperaturas explorada. Analisando os resultados obtidos verifica-se que a condutividade total das amostras é determinada pela condutividade da interface, a mais baixa das duas componentes, situação óbvia face às dimensões dos arcos apresentados na Figura 12.

Com base nos resultados apresentados é possível obter os valores de energia de ativação para as diferentes amostras (Tabela 8). Os valores obtidos são coerentes com o usualmente observado em materiais idênticos, ligeiramente superiores para a componente de interfaces internas, na gama 90-100 kJ/mol.

Tabela 8: Energias de ativação obtidas para o CGO1150 e o CGO1300.

Amostra	E _a total (kJ/mol)	E _a grão (kJ/mol)	E _a interface (kJ/mol)
CGO1150	91	72	94
CGO1300	90	68	97

3.2. Espectroscopia de impedância no compósito

Na Figura 14 (a-c) apresentam-se os espectros de impedância das amostras CGO1150i e CGO1300i, infiltradas a diferentes temperaturas. Nestes acrónimos, a letra “i” associada às designações já usadas para os esqueletos porosos indica que se trata do compósito derivado do esqueleto, após infiltração com os carbonatos fundidos. Ainda nesta figura (d) encontra-se um circuito equivalente esquemático que procura conter os elementos centrais observados nos espectros dos compósitos. Este circuito envolve dois ramos paralelos correspondendo às fases óxido e carbonatos (de forma idêntica ao já apresentado na analogia de corrente contínua). Na fase óxido são considerados três circuitos elementares $R||CPE$, em série, em que R é uma resistência e CPE um elemento de fase constante (*Constant Phase Element*). As referências HF, IF e LF pretendem identificar as gamas de frequência em que se tornam visíveis distintos arcos nos espectros de impedância (HF, IF e LF - alta, intermédia ou baixa frequência, respetivamente, de *high*, *intermediate* e *low*). Num eletrólito sólido denso estes arcos correspondem ao comportamento do grão, da fronteira de grão e do eletrodo. Aqui o comportamento da fronteira de grão encontra-se fortemente influenciado pela porosidade e modelo de percolação no óxido, motivo pelo qual se prefere referir este arco como associado a um comportamento de interface. No ramo relativo aos carbonatos, fase contínua, este arco não aparece.

Como foi anteriormente referido, à semelhança dos espectros das amostras porosas, a baixas temperaturas (250 °C) e a frequências altas, é possível verificar a presença de um pequeno arco que diz respeito ao interior de grão da fase cerâmica (Figura 14a). Com o aumento da temperatura o arco do interior do grão vai tender a desaparecer, uma vez mais à semelhança das amostras porosas. A temperaturas intermédias (460 °C) só se verificam as contribuições de interface para ambas as amostras compósitas, como se pode verificar na Figura 14b. Finalmente, a altas temperaturas (650 °C) só se observa a contribuição do eletrodo, sendo o valor da resistência total do compósito obtido do mesmo modo que foi obtido com as amostras porosas, ou seja, através da interseção de alta frequência com o eixo das abcissas (Figura 14c).

Comparando as impedâncias dos esqueletos cerâmicos (Figura 12) com as das amostras infiltradas (Figura 14), verifica-se que não existem grandes diferenças a baixa temperatura e alta

frequência. Ainda assim, a baixa temperatura a condutividade é maior na amostra CGO1300i e CGO1300i.

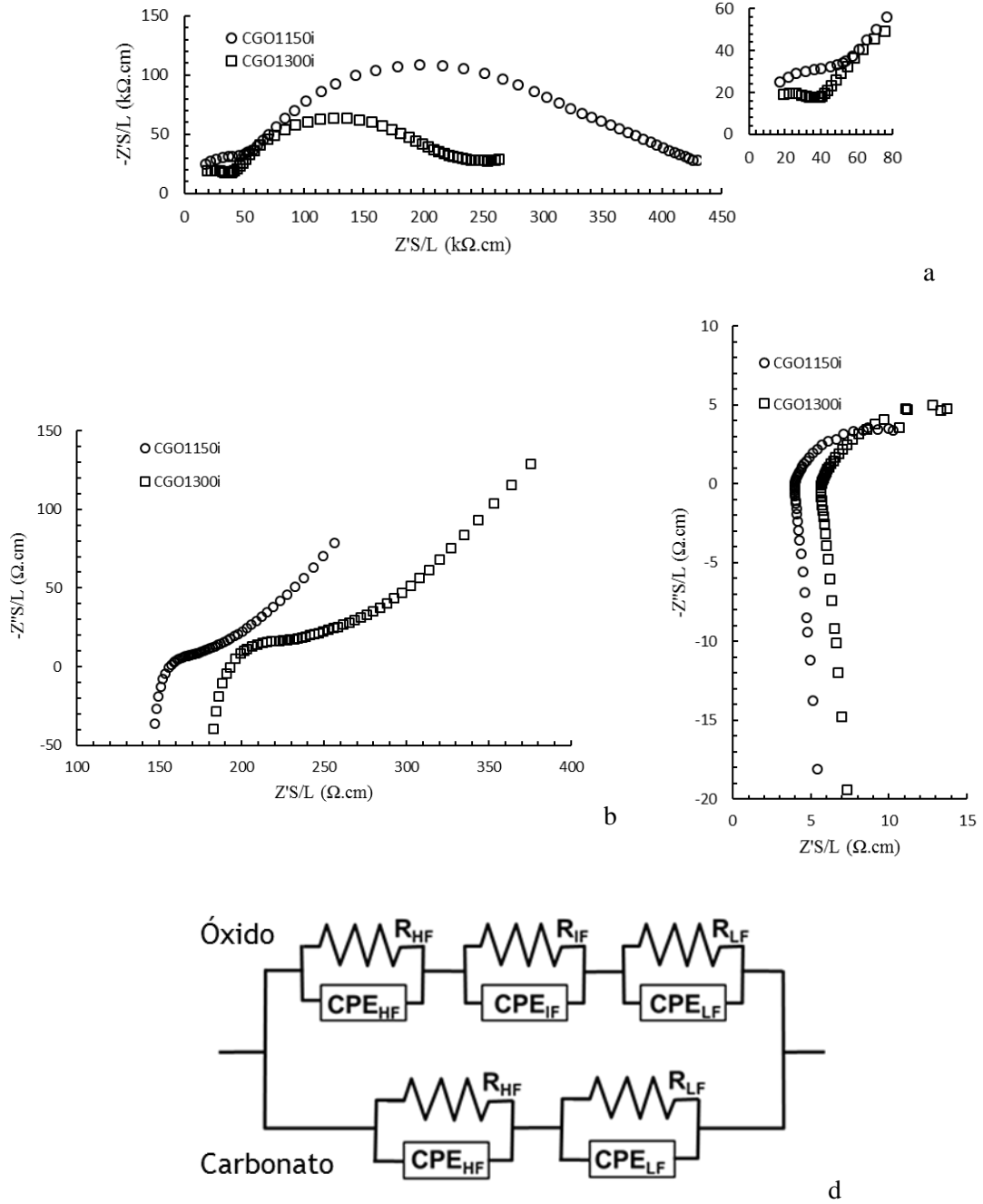


Figura 14: Espectros de impedância obtidos a 250 °C (a), a 460 °C (b) e a 650 °C (c), com as duas amostras compósitas, CGO1150i e CGO1300i. Região de alta frequência detalhada no espectro obtido a 250 °C. Em (d) um circuito equivalente simplificado usado na análise da informação obtida por espectroscopia de impedância (ver texto para detalhes).

À semelhança dos espectros das amostras porosas, a baixas temperaturas (250 °C) e a frequências altas, é possível verificar a presença de um pequeno arco que diz respeito ao interior de grão da fase cerâmica (Figura 14a). Com o aumento da temperatura o arco do interior do grão vai tender a desaparecer, uma vez mais à semelhança das amostras porosas. A temperaturas intermédias (460 °C) só se verificam as contribuições de interface para ambas as amostras compósitas, como se pode verificar na Figura 14b. Finalmente, a altas temperaturas (650 °C) só se observa a contribuição do eléctrodo, sendo o valor da resistência total do compósito obtido do mesmo modo que foi obtido com as amostras porosas, ou seja, através da intersecção de alta frequência com o eixo das abcissas (Figura 14c).

Comparando as impedâncias dos esqueletos cerâmicos (Figura 12) com as das amostras infiltradas (Figura 14), verifica-se que não existem grandes diferenças a baixa temperatura e alta frequência. Ainda assim, a baixa temperatura a condutividade é maior na amostra CGO1300 e CGO1300i.

Quando se observam as impedâncias a temperaturas intermédias, verifica-se que nesta situação os carbonatos já são mais influentes. Houve uma inversão de ordem de grandeza das condutividades, ou seja, nas amostras porosas (Figura 12) a condutividade era melhor para a amostra CGO1300, mas nas amostras compósitas (Figura 14) é a amostra CGO1150i que apresenta uma melhor condutividade. Para esta inversão de comportamento poderá não ser estranha a eventual presença de hidróxidos alcalinos, com pontos de fusão inferiores aos dos carbonatos, que poderão ser formados durante o processamento térmico dos compósitos, por decomposição parcial dos carbonatos. Ainda que em presença diminuta, normalmente na interface compósito/atmosfera, poderão oferecer um percurso para transporte de carga paralelo em relação aos restantes componentes nominais dos compósitos. Note-se que esta especulação encontra suporte num pequeno pico de condutividade ($1000/T \approx 1.6 \text{ K}^{-1}$) presente nas representações tipo Arrhenius da condutividade total que irão ser apresentadas em seguida (Figura 15). Esta gama de temperaturas é plenamente compatível com o ponto de fusão de misturas de carbonatos e hidróxidos alcalinos

A altas temperaturas consolida-se a superior condutividade do compósito CGO1150i, num quadro em que as condutividades são mais elevadas nas amostras compósitas, o que indica o domínio dos carbonatos e uma melhor percolação na amostra CGO1150i.

A Figura 15 inclui a usual representação tipo Arrhenius das dependências das condutividades em relação à temperatura. Para comparação, repetem-se aqui os valores das condutividades totais das amostras porosas. Relativamente aos compósitos é evidente uma variação brusca nos valores de condutividade na vizinhança dos 500 °C ($1000/T \approx 1.3 \text{ K}^{-1}$), que coincide com a fusão dos carbonatos. Isto permite definir duas regiões de comportamentos aproximadamente lineares, com características distintas, que permitem estimar duas energias de ativação, a altas (AT) e baixas (BT) temperaturas, como se indica nesta figura. Tal como referido

anteriormente, o comportamento de baixa temperatura é dominado pelo esqueleto cerâmico (note-se a semelhança de declives e proximidade de valores absolutos para o compósito e o esqueleto poroso), enquanto o comportamento de alta temperatura é dominado pelos carbonatos fundidos. Neste último caso são sensíveis a condutividade muito superior face ao esqueleto cerâmico e ainda uma diferença substancial de energia de ativação.

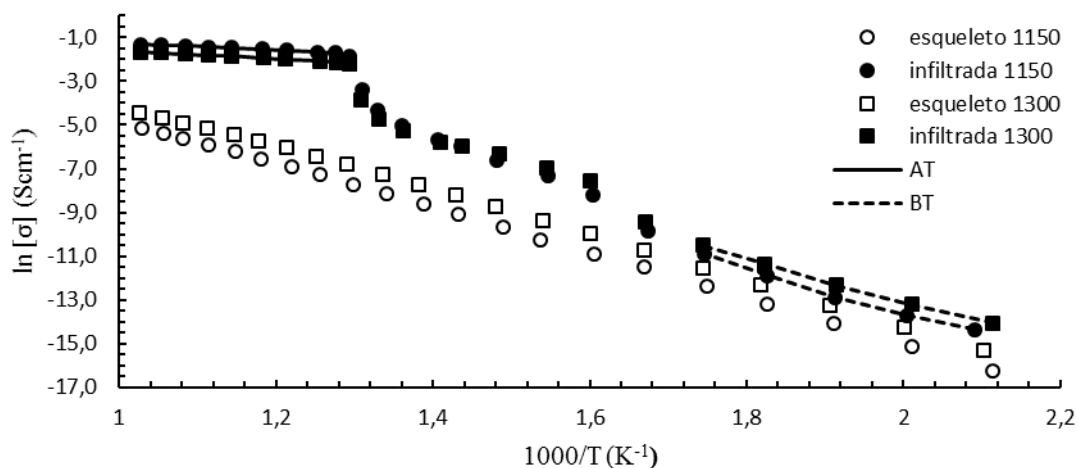


Figura 15: Representações do tipo Arrhenius das condutividades da amostra compósita CGO1150 e da amostra compósita CGO1300. Os valores correspondentes aos esqueletos são também incluídos para comparação.

Como se pode observar para ambas as amostras, a condutividade do compósito é um pouco superior que a condutividade do esqueleto poroso. Esta situação pode ser entendida como o resultado normal de uma associação em paralelo de dois condutores. No caso do esqueleto poroso o ar funciona como isolante, nos compósitos a fase incluindo os carbonatos funciona como ramo paralelo relativamente ao transporte elétrico. Com base nos resultados obtidos é possível obter os valores de energia de ativação para as diferentes amostras compósitas, (Tabela 9).

Tabela 9: Energias de ativação obtidas para as membranas compósitas.

Amostra compósita	E_a total (kJ/mol)	E_a (BT)* (kJ/mol)	E_a (AT)* (kJ/mol)
		(200 – 300 °C)	(500 – 700 °C)
CGO1150i	125	88	22
CGO1300i	115	84	24

*As energias de ativação foram calculadas a partir de zonas lineares identificadas a baixas temperaturas (BT) e a altas temperaturas (AT)

4. Efeito da atmosfera

Como foi referido na introdução da caracterização elétrica, a componente mais original do presente trabalho centra-se no estudo feito em diferentes atmosferas, a relatar em seguida, o que justifica alguns comentários de enquadramento. No essencial são quase inexistentes os trabalhos feitos sobre este tema e permanecem em aberto diferentes questões que poderão ajudar no futuro desenvolvimento de membranas compósitas para a separação de CO₂. Um dos assuntos em aberto corresponde à influência da atmosfera envolvente no transporte iónico nas duas fases da membrana. Sendo de prever que o CGO só seja influenciado por fortes variações de pressão parcial de oxigénio, que originam a redução parcial do Ce⁴⁺ a Ce³⁺, introduzindo condutividade eletrónica no sistema, na realidade ignora-se o efeito simples de espécies como o CO₂ ou mesmo a humidade, normalmente presentes em efluentes originados na combustão de hidrocarbonetos.

Relativamente aos carbonatos fundidos conhecem-se alguns trabalhos antigos sobre o efeito destas espécies nos processos anódico e catódico das pilhas de combustível de carbonatos fundidos, mas ignora-se o efeito em termos de transporte volúmico [34], [35], [36]. Neste caso, a matriz cerâmica é muito distinta da aqui usada, normalmente LiAlO₂, um isolante em termos elétricos.

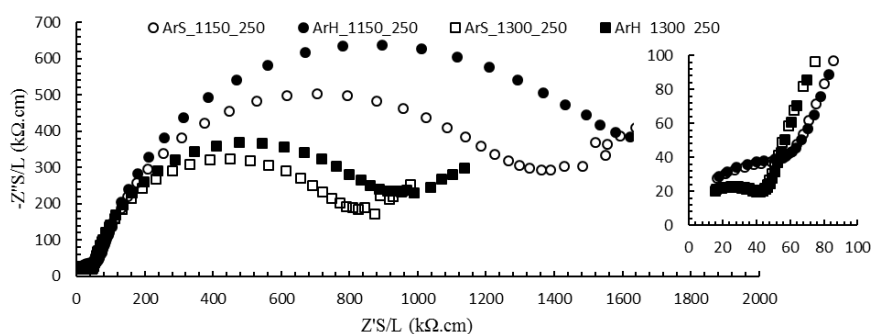
Finalmente, é basicamente inexistente qualquer estudo sistemático envolvendo o esqueleto poroso e o compósito, condição essencial para tentar obter informação crítica sobre o efeito do uso combinado de dois transportadores iónicos num mesmo compósito. Assim, a metodologia experimental de análise do papel da composição da fase gasosa no comportamento elétrico segue uma linha semelhante ao já apresentado para os esqueletos e compósitos. Como atmosferas influentes escolheram-se as ricas em O₂, em CO₂, misturas destes dois gases, e ainda todas estas situações mas com humidade obtida por saturação das correntes gasosas em água à temperatura ambiente.

4.1. Esqueleto poroso

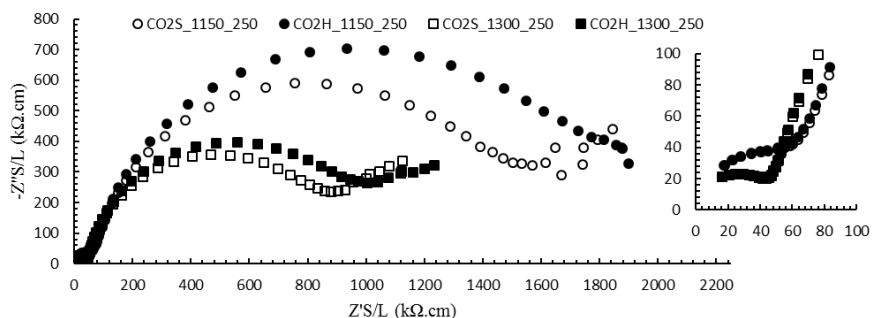
A Figura 16 apresenta os resultados obtidos por espectroscopia de impedância em amostras porosas numa atmosfera composta por ar seco e ar húmido (a) e numa atmosfera composta por CO₂ seco e húmido (b), a baixa temperatura (250 °C). No sentido de tentar criar legendas tão amigáveis quanto possível para o leitor, os conjuntos de ensaios estão designados por siglas que condensam o essencial da informação sobre a amostra e as condições de trabalho. Assim, as siglas ArS_1150_250 e CO2H_1300_250 correspondem aos resultados obtidos com as amostras preparadas a 1150 ou 1300 °C, em Ar Seco ou em CO₂ Húmido, sublinhando-se aqui os números

e as letras usadas na construção de cada sigla, que se presumem elucidativas quanto ao modo de construção das mesmas.

Na Figura 16 verifica-se que a condutividade total é mais elevada em ambas as amostras quando a atmosfera é seca e quando se comparam as amostras CGO1150 e CGO1300 a condutividade é mais elevada na amostra CGO1300 para ambas as atmosferas. Quando se observa com mais detalhe o arco respetivo ao interior do grão (zona de altas frequências), verifica-se que a condutividade é muito semelhante para ambas as amostras, quer seja a atmosfera seca ou húmida, o que já não acontece no segundo arco relativo à fronteira de grão/interfaces internas.



a



b

Figura 16: Espetros de impedância dos esqueletos porosos CGO1150 e CGO1300 à temperatura de 250 °C em atmosfera de Ar seco (ArS) e húmido (ArH) (a) e em atmosfera de CO₂ seco (CO₂S) e húmido (CO₂H) (b). As regiões de alta frequência encontram-se destacadas nas figuras de menor dimensão. Ver texto para o completo significado das siglas usadas nas legendas interiores.

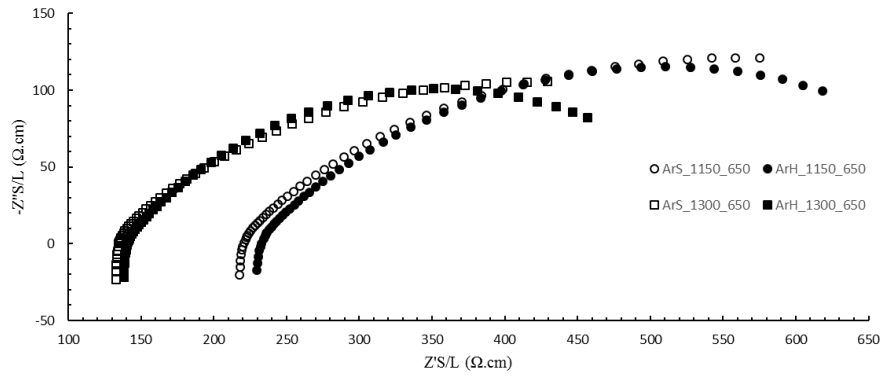
Um outro aspeto a realçar é que em ambas as atmosferas o efeito da humidade na fronteira de grão é maior nas amostras de CGO1150, o que indica tratar-se de um efeito envolvendo interfaces no interior da amostra, mas também a área de contacto entre a amostra e a atmosfera envolvente. O efeito da humidade numa fronteira de grão pode indicar que a água adsorvida pode localizar-se na fronteira de grão, indo ocupar posições de lacunas de oxigénio, bloqueando o transporte iónico nesta mesma zona. Esta situação é já conhecida da literatura, tendo sido identificada pelo menos em cerâmicos à base de galato de lantânio e céria dopada com Sm, microcristalina [37] e [38].

Sendo coerente o efeito da humidade em qualquer das atmosferas ensaiadas, é de salientar que este efeito persiste na presença de elevados teores de CO_2 na atmosfera. Isto significa que o papel do CO_2 na interação da água com as amostras é residual. De algum modo estes resultados também confirmam que a influência do CO_2 na condutividade iónica do esqueleto poroso é diminuta ou mesmo nula, o que se explica atendendo à natureza dos defeitos iónicos dominantes no CGO, as lacunas de oxigénio.

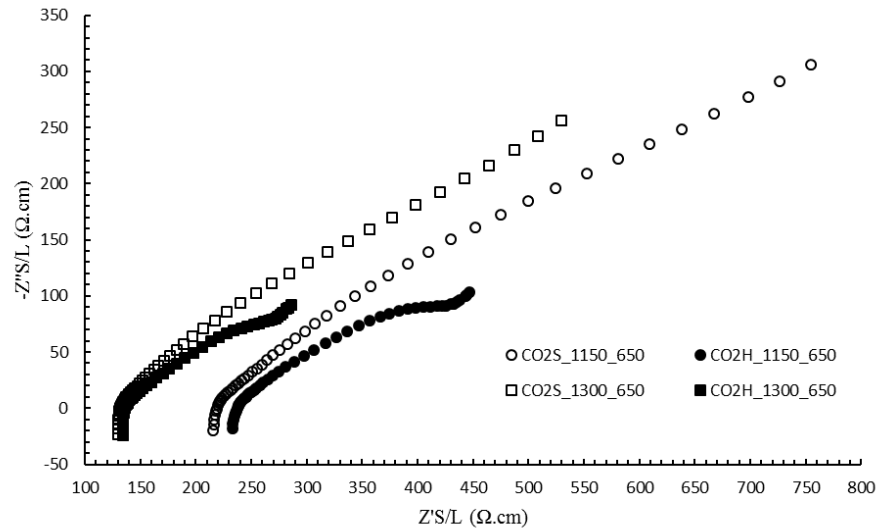
Na Figura 17 são apresentados os espectros de impedância obtidos a alta temperatura (650 °C) com os esqueletos porosos CGO1150 e CGO1300, em ar (a) e CO_2 (b) seco e húmido. Recorde-se que a esta temperatura somente se consegue observar o vulgarmente designado arco de eléctrodo. Observando esta figura verifica-se que a amostra de CGO1300 apresenta uma melhor condutividade em ambas as atmosferas, seca ou húmida. Esta situação decorre da já comentada melhor percolação do esqueleto cerâmico nesta amostra. Em ar verifica-se que o efeito da humidade é praticamente nulo, com quase sobreposição dos pares de curvas correspondendo às duas condições de humidade. A resistência total das células é igualmente insensível à presença de humidade. Isto parece indicar que a altas temperaturas o efeito da água na condutividade das amostras desaparece, situação natural se atendermos a que a dissolução de moléculas de água em óxidos com lacunas de oxigénio tendencialmente diminui com a temperatura. Nestas circunstâncias espera-se o desaparecimento do bloqueio ao nível das fronteiras de grão.

Com alguma surpresa, na presença de CO_2 há um claro efeito no processo de eléctrodo, comportamento evidenciado de forma semelhante com ambos os esqueletos cerâmicos. Como primeiro comentário importa referir que na ausência de oxigénio o processo de eléctrodo encontra-se inibido em relação ao fornecimento da espécie envolvida no transporte iónico, sendo assim de esperar grandes amplitudes de arco de eléctrodo ou mesmo sinais de limitação por difusão desta espécie, vulgarmente diagnosticada pela presença da chamada impedância de Warburg, consistindo em linhas retas fazendo um ângulo de 45° com o eixo dos Z' , situação próxima da observada em CO_2 seco.

Fica por esclarecer o motivo da alteração de comportamento com a introdução de humidade no CO_2 . Tratando-se de um processo envolvendo o borbulhamento do gás de arraste em água, não se pode excluir a existência de quantidades residuais de oxigénio dissolvido na água. Isto poderia alterar a condição de inibição do fornecimento de O_2 . Atendendo à identidade única destes espectros de impedância, completamente distintos dos observados em ar húmido ou em CO_2 seco, não se pode também excluir a hipótese de formação de outras espécies químicas entre o CO_2 e a H_2O , suscetíveis de participação no processo de eléctrodo.



a



b

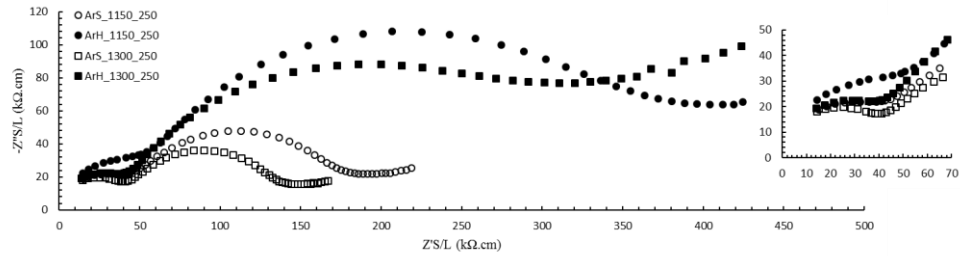
Figura 17: Espetros de impedância dos esqueletos porosos CGO1150 e CGO1300 à temperatura de 650 °C em atmosfera de Ar seco (ArS) e húmido (ArH) representado no gráfico a) e em atmosfera de CO₂ seco (CO₂S) e húmido (CO₂H) representado no gráfico b).

4.2. Compósito

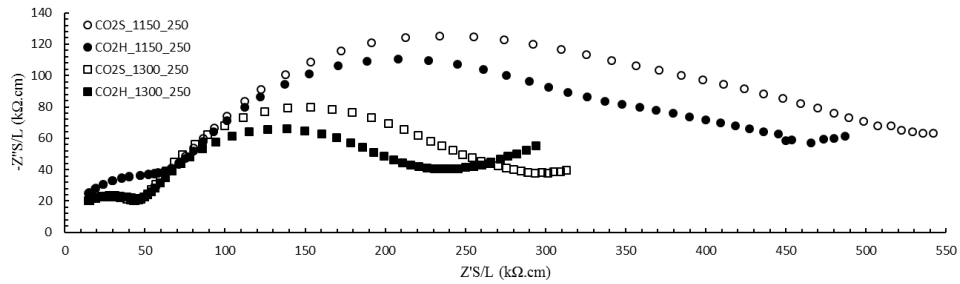
A Figura 18 e a Figura 19 apresentam os resultados obtidos por espectroscopia de impedância a baixa temperatura para os compósitos CGO1150i e CGO1300i em atmosferas seca e húmida, incluindo novamente ar ou CO₂, mas também ar com CO₂ (na proporção 2:1 entre CO₂ e O₂) e somente O₂. Note-se que para o conjunto das atmosferas secas foi usada uma primeira amostra enquanto para o conjunto de atmosferas húmidas foi usada uma segunda amostra. Assim, não se pode excluir a hipótese de ligeiramente distintos comportamentos com origem em amostras que embora processadas do mesmo modo, poderão exibir características levemente diferentes. Na Figura 18a a condutividade é maior para ambas as amostras quando em atmosfera seca, sendo maior a condutividade da amostra compósita CGO1300i. Esta tendência segue a observada com os esqueletos e parece indicar o domínio da fase cerâmica no comportamento dos compósitos

nestas condições. Nos testes realizados nas restantes atmosferas, apresentados na Figura 18b e na Figura 19b, a condutividade é também sempre maior para a amostra CGO1300i, tanto em atmosfera seca como em húmida.

Ao observar com mais pormenor os arcos relativos ao interior de grão (altas frequências), verifica-se que, à semelhança das amostras porosas, as amostras compósitas apresentam uma condutividade semelhante para as diferentes atmosferas. Observando o arco relativo à fronteira de grão/interfaces a situação é diferente pois já se obtêm condutividades diferentes para as diferentes amostras e atmosferas.



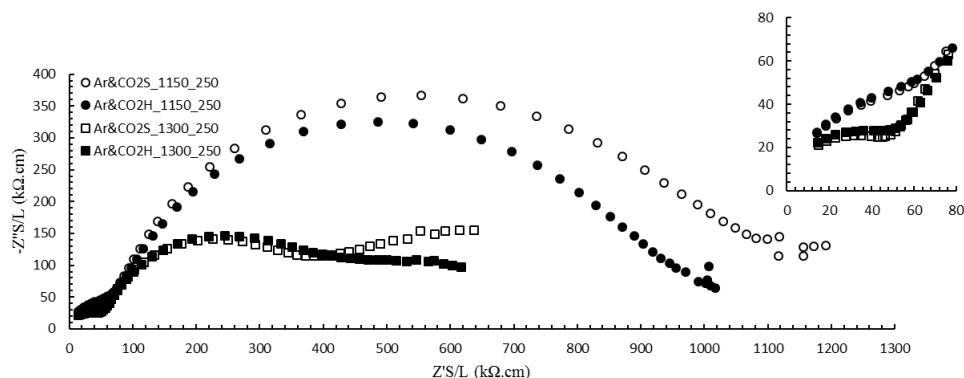
a



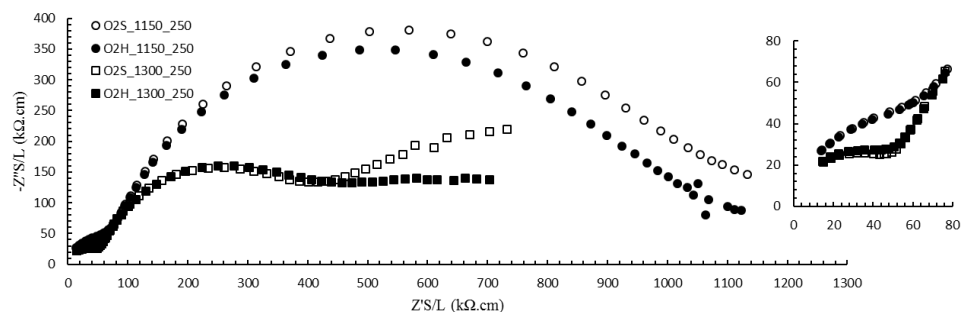
b

Figura 18: Espetros de impedância das amostras compósitas CGO1150 e CGO1300 à temperatura de 250 °C em ar seco (ArS) e húmido (ArH) (a), em CO₂ seco (CO₂S) e húmido (CO₂H) (b).

Quando se comparam as impedâncias a baixa temperatura relativas ao esqueleto poroso (Figura 16) com as impedâncias das amostras compósitas também a baixa temperatura (Figura 18), verifica-se ainda que em todas as atmosferas a condutividade total das amostras compósitas é maior do que a condutividade total do esqueleto poroso. Isto confirma a existência de um papel ainda que residual dos carbonatos em termos de transporte elétrico, relativamente ao papel totalmente isolante do ar. Na realidade não se pode também excluir um ligeiro desenvolvimento microstrutural com crescimento de grão e melhor percolação da fase cerâmica, decorrente do processo de impregnação com os carbonatos, já que estes favorecem os mecanismos de sinterização assistidos por fase líquida.



a



b

Figura 19: Espetros de impedância das amostras compósitas CGO1150 e CGO1300 à temperatura de 250 °C em ar com CO₂ seco (Ar&CO₂S) e húmido (Ar&CO₂H) (a) e em O₂ seco (O₂S) e húmido (O₂H) (b).

O efeito da humidade em todas as atmosferas além do ar é diferente do antes comentado, já que ou se verifica uma ligeira diminuição da impedância interfacial com a humidade ou se verifica uma preservação da mesma. Esta constatação, em contraste com o verificado nos esqueletos, acentua a existência de um papel dos carbonatos no transporte elétrico a esta temperatura. Sendo possível conceber a formação de diferentes espécies químicas resultantes da interação dos carbonatos com a humidade envolvente (por exemplo, $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2 \text{OH}^-$), com impacto na condutividade, a verdade é que as diferenças entre atmosfera seca e húmida são muito mais ténues do que o verificado na presença de ar, em alguns casos sendo mesmo irrelevantes (amostra CGO1300i). Parece assim mais natural acentuar este facto do que procurar uma explicação altamente especulativa. Importa ainda assinalar a quase igualdade dos espectros apresentados na Figura 19a e Figura 19b, que sugerem um efeito de memória na amostra, porventura decorrente da exposição inicial a CO₂ puro. Isto poderá apontar para uma condição de não equilíbrio com a atmosfera envolvente, decorrente de uma cinética lenta.

A Figura 20 e a Figura 21 apresentam os resultados obtidos a alta temperatura para as amostras compósitas CGO1150i e CGO1300i em diferentes atmosferas, secas e humedecidas.

Verifica-se que as condutividades dos compósitos são essencialmente idênticas, por vezes quase indiscerníveis. Quando se identifica alguma diferença, a condutividade é ligeiramente maior para a amostra CGO1150i e quando se está perante uma atmosfera seca (Figura 20a e Figura 21a).

Observando a Figura 20a e a Figura 21b conclui-se que a ausência de O_2 é mais problemática em termos de impedância de eléctrodo do que a ausência de CO_2 . Na realidade, em ar os arcos de eléctrodo estão razoavelmente bem definidos e sugerem um valor moderado de impedância enquanto na presença de CO_2 se consegue somente verificar a presença de uma cauda quase linear, afastando-se fortemente do eixo Z' , indiciando uma muito elevada impedância de eléctrodo. Este comportamento aparente contraditório, em que a ausência de CO_2 parece beneficiar o processo de eléctrodo, é na realidade conhecido e interpretado com base na ideia de uma ordem de reação negativa da cinética do processo de eléctrodo (formação de CO_3^-) em relação à pressão parcial desta espécie [34] [35] [36]. Isto também significa que o arco de eléctrodo é dominado pelo ramo dos carbonatos. Ver-se-á mais tarde que esta influência dominante dos carbonatos fundidos em relação ao comportamento de eléctrodo de alta temperatura pode ser facilmente justificada.

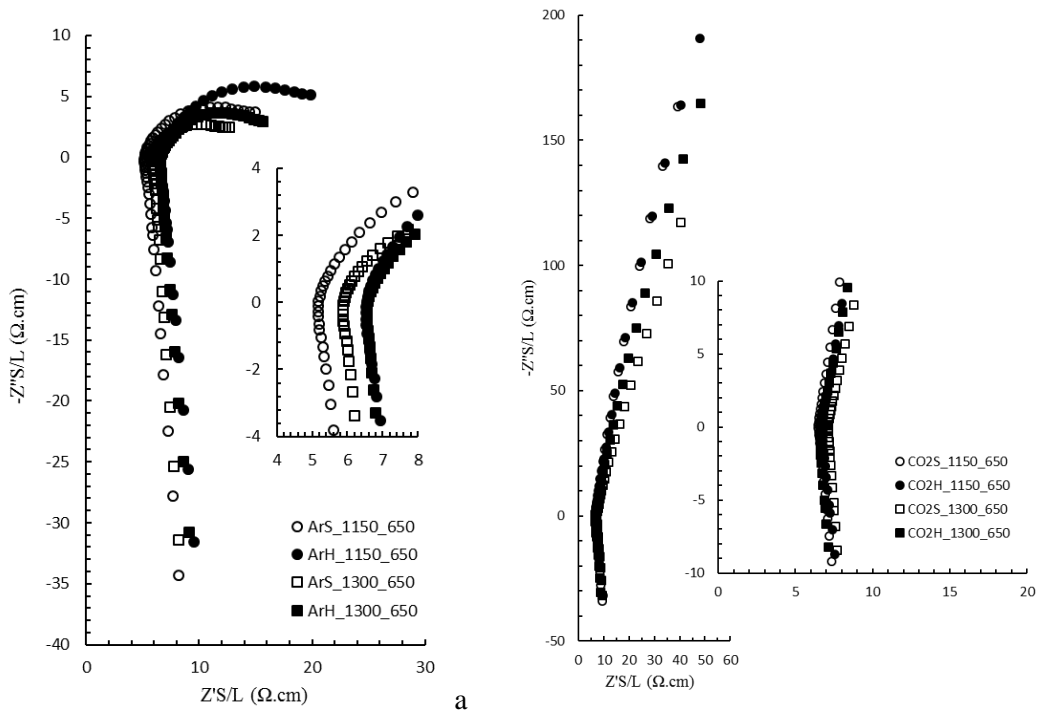
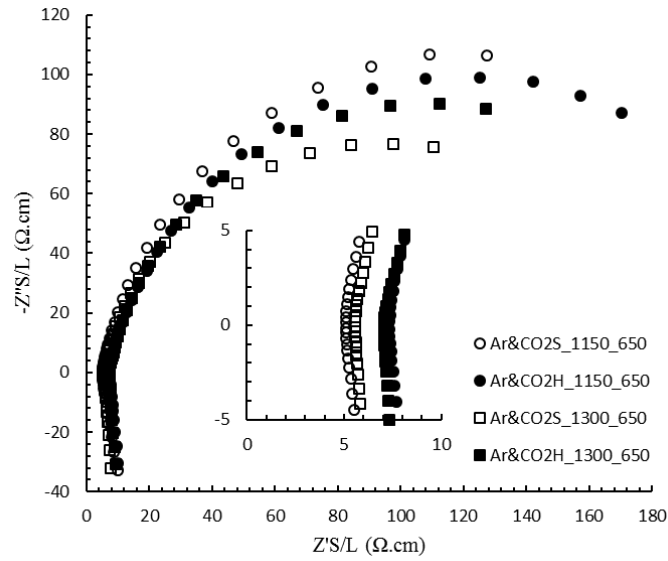


Figura 20 Espectros de impedância das amostras compósitas CGO1150 e CGO1300 à temperatura de 650 °C em: a) Ar seco (ArS) e húmido (ArH); b) CO_2 seco (CO_2S) e húmido (CO_2H).

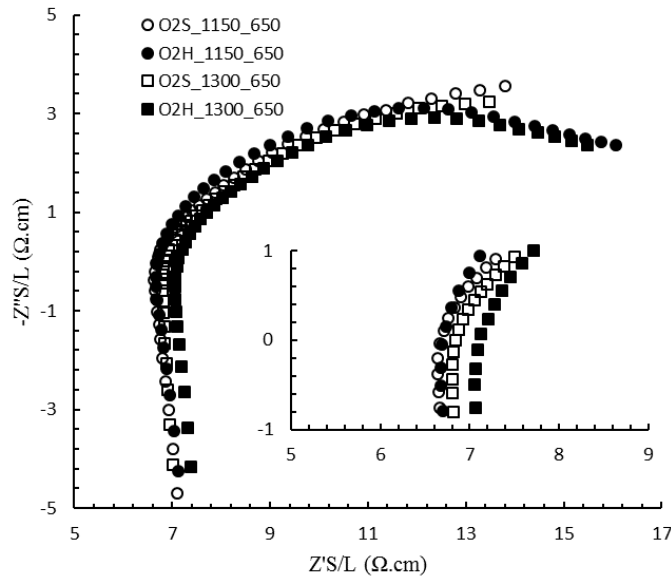
Ainda em relação aos resultados apresentados na Figura 20a, quando se tenta prever o resultado do prolongamento do arco de eléctrodo, verifica-se que a humidade parece prejudicar o processo de eléctrodo, em linha com um ligeiro aumento da resistência total da membrana. Nos resultados apresentados na Figura 20b e na Figura 21a não existe nenhuma tendência assinalável

com a humidade, enquanto na Figura 21b parece encontrar-se uma leve tendência oposta à mencionada para a Figura 20a. Em qualquer dos casos os efeitos parecem muito moderados.

Como sumário parcial de todas estas observações será de notar que os valores de impedância das duas amostras compósitas são muito aproximados quando a atmosfera é seca ou húmida, e quase independentes da restante composição das misturas gasosas usadas. Já em relação ao processo de eléctrodo, a presença de CO_2 tem uma influência marcadamente negativa, acentuada na ausência de O_2 . Este papel relevante do CO_2 no processo global de eléctrodo justifica alguns comentários adicionais sobre o eventual modelo de comportamento destes compósitos.



a



b

Figura 21 Espetros de impedância das amostras compósitas CGO1150 e CGO1300 à temperatura de 650 °C em atmosfera de Ar juntamente com CO_2 em seco ($\text{Ar}\&\text{CO}_2\text{S}$) e em húmido ($\text{Ar}\&\text{CO}_2\text{H}$) representado no gráfico c) e em atmosfera de O_2 seco (O_2S) e húmido (O_2H) representado no gráfico d).

5. Comentários sobre a impedância de eletrólitos compósitos

A coexistência de múltiplos transportadores iônicos de carga com percursos independentes através de duas fases está longe de ser uma situação normal e justifica alguns comentários adicionais no sentido de se possuir uma visão ainda que qualitativa sobre o que se pode admitir encontrar num sistema com esta complexidade. O circuito equivalente mais simples que é possível conceber para descrever esta situação implica a consideração de dois ramos paralelos correspondendo às diferentes fases, incluindo as características usuais dessas mesmas fases quando isoladas, tal como anteriormente referido (Figura 14 d).

Recorde-se que, dependendo da temperatura, no caso do óxido sólido era possível aceder a fenómenos típicos do interior do grão, das interfaces/fronteiras de grão e dos processos de eletrodo. No caso dos carbonatos só há que considerar o transporte em volume e o processo de eletrodo. A coerência entre esta descrição e os resultados experimentais já apresentados (baixa temperatura) não justifica mais detalhes. Este circuito foi já usado com sucesso para a análise de resultados e efeitos envolvendo variações na natureza e proporções de fases [28] e [29].

Na Figura 22A encontra-se uma versão simplificada deste circuito, aplicável a temperaturas superiores à fusão dos carbonatos. Nestes casos o transporte iónico através dos dois eletrólitos é somente acessível enquanto resistência total já que, dentro da gama de frequências disponível, a informação experimental não permite inferir nada sobre o comportamento capacitivo. Os próprios componentes resistivos podem ser presumidos mas não podem ser determinados por via direta. Nesta figura procedeu-se ainda à substituição dos elementos de fase constante por simples condensadores, no sentido de simplificar os cálculos e análise que se detalha em seguida.

Admitir um comportamento capacitivo simples para os processos de eletrodo associados aos dois eletrólitos é naturalmente uma simplificação face aos resultados obtidos mas também face ao conhecimento existente da realidade dos dois eletrólitos envolvidos. Em particular existem trabalhos que mostram os tipos de respostas observadas com carbonatos fundidos, exigindo a consideração de outros elementos de circuito [34]. O mesmo é verdade em relação aos óxidos eletrólitos sólidos, mas a consideração desta situação é de pouca utilidade para o fim em vista. A análise de um circuito simplificado como o representado na Figura 22A é já bastante complexa em termos matemáticos, justificando um conjunto substancial de simplificações no sentido de destacar alguns dos efeitos a comentar.

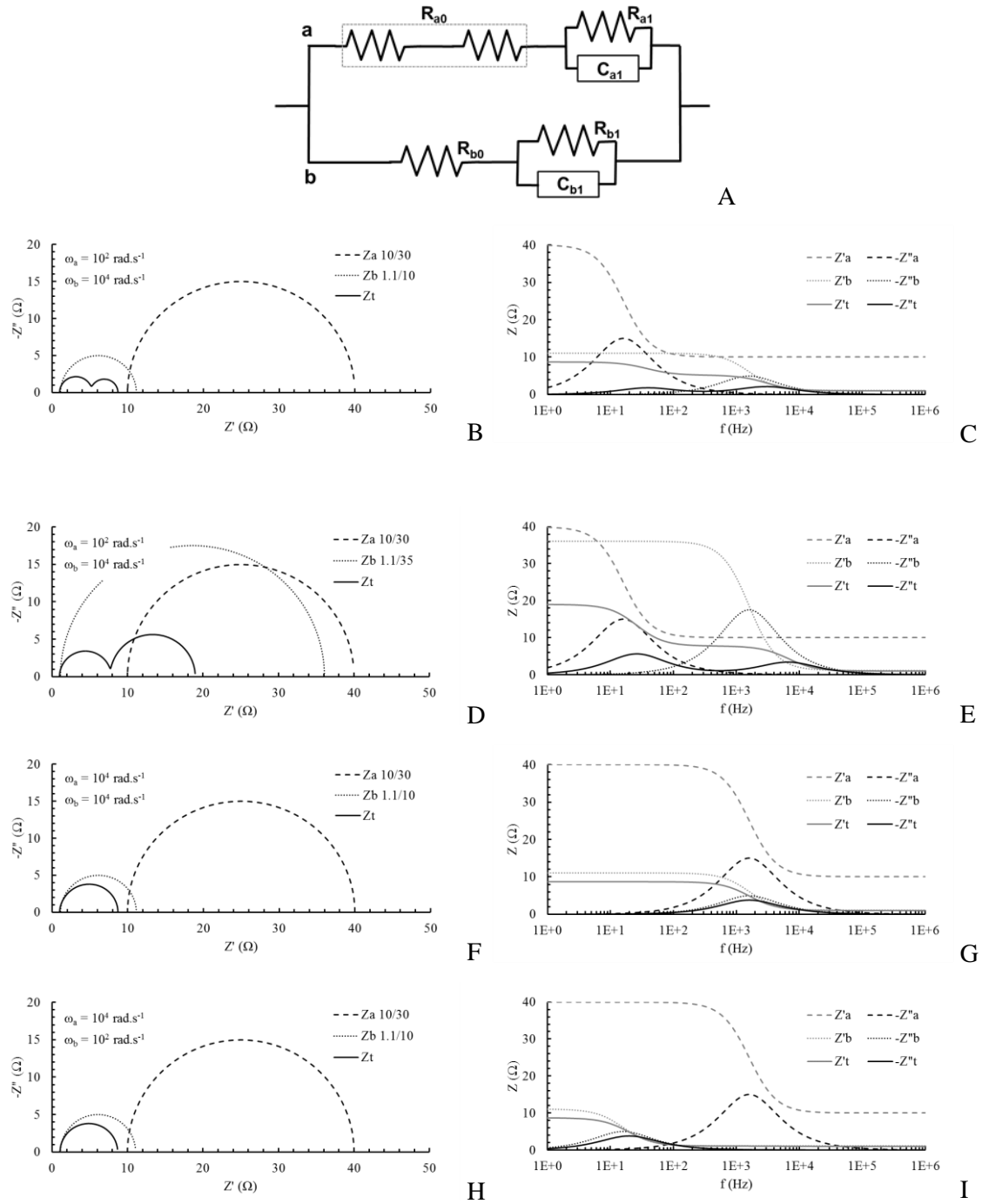


Figura 22: Circuitos equivalentes (A) e comportamento modelo do circuito A para distintos valores dos parâmetros caraterísticos dos elementos dos circuitos (B-I). Ver texto para detalhes.

Na Figura 22A o ramo *a* diz respeito ao transporte através do óxido e o ramo *b* diz respeito ao transporte através dos carbonatos fundidos. A temperaturas elevadas só importa considerar as resistências R_{a0} e R_{b0} , respetivamente, correspondendo ao transporte em volume nas duas fases. Esquemáticamente sugere-se que R_{a0} inclui dois contributos distintos, relativos aos grãos e às interfaces/fronteiras de grão, embora não possam ser acedidos por medição direta, como se referiu

anteriormente. As resistências de polarização dos processos de eletrodo foram identificadas como R_{a1} e R_{b1} .

Face à já referida complexidade de uma análise matemática direta entre comportamento do circuito e valores dos parâmetros e componentes do circuito, optou-se por identificar um conjunto de comportamentos típicos, a seguir descritos.

Em todos os casos assumiu-se uma resistência total para o compósito (R_t) no valor de $1\ \Omega$ e uma razão R_{a0}/R_{b0} de 10/1.1, conjunto de valores na ordem de grandeza dos obtidos com a análise dos compósitos e dos esqueletos a 600-650 °C. Para completar este exercício, exploraram-se diferentes valores para os restantes parâmetros (ω_a , ω_b , R_{a1} e R_{b1}). Nas Figura 22B, D, F e H os resultados dos cálculos são apresentados como gráficos normais de $-Z''$ versus Z' . Os subscritos t , a e b indicam se se trata do comportamento global do compósito ou do comportamento específico dos ramos a ou b . Nas Figura 22C, E, G e I temos as correspondentes dependências da frequência. As legendas interiores indicam os valores das frequências de relaxação ($\omega=1/RC$) bem como os valores assumidos para as resistências (e.g., $Z_a\ 10/30$ quer dizer $R_{a0}=10\ \Omega$ e $R_{a1}=30\ \Omega$). As Figura 22B-C e D-E mostram que em algumas situações ($\omega_a < \omega_b$ e $R_{a0} < R_{b0} + R_{b1}$) o arco global de eletrodo pode incluir contributos relacionados com os arcos individuais de eletrodo (Figura 22B), situação confirmada pela relativa proximidade entre frequências de relaxação (Figura 22C). Contudo, nas Figura 22B-C o arco de alta frequência (frequência de relaxação próxima de ω_b) tem a maior amplitude enquanto $R_{b1} < R_{a1}$. Já nas Figura 22D-E o arco de alta frequência (novamente frequência de relaxação próxima de ω_b) tem a menor amplitude apesar de $R_{b1} > R_{a1}$.

A análise conjunta das Figura 22B-C e Figura 22F-I mostra que podemos evoluir de dois para um arco se $\omega_a \geq \omega_b$, mesmo quando $R_{a0} < R_{b0} + R_{b1}$, e que também podemos observar arcos idênticos em amplitude mas correspondendo na realidade a diferentes frequências de relaxação. Estes exemplos são suficientes para mostrar o cruzamento de influências entre resistências e frequências de relaxação, e quão complicada pode ser uma análise rigorosa de processos de eletrodo em compósitos.

Em todas as figuras é incontornável a forte influência do ramo b no arco global de eletrodo. Isto quer simplesmente dizer que sendo $R_{a0} > R_{b0}$ (condição típica em todos os compósitos preparados experimentalmente) há sempre uma gama de altas frequências em que o ramo b oferece o percurso de menor resistência ($Z'_b < Z'_a$). Contudo, se mesmo num domínio limitado de frequências $Z'_b > Z'_a$, a influência do ramo a torna-se clara no arco global de eletrodo. Nestes casos pode haver mudança de espécie dominante em termos de transporte iónico, em função da frequência.

Estes comentários tornam clara a dificuldade em aprofundar a discussão dos resultados experimentais obtidos em espectroscopia de impedância perante a ausência de arcos de eletrodo bem definidos (em alguns casos só se acede a um arco de eletrodo incompleto). Seria igualmente

necessário multiplicar a informação obtida com esqueletos e compósitos com variações graduais das concentrações das espécies mais influentes na fase gasosa. Ainda nestas circunstâncias, uma análise quantitativa com base num circuito equivalente será sempre um exercício de grande complexidade.

A consideração do circuito equivalente antes apresentado permite igualmente estimar a condutividade ambipolar dos compósitos assumindo um processo paralelo de transporte iónico através de ambas as fases. Nesta situação, a condutividade global do compósito reduz-se á soma das condutividades parciais de ambas as fases. Combinando a informação sobre a condutividade do compósito com a da condutividade do esqueleto poroso torna-se possível estimar a condutividade da fase carbonatos. Com os valores das condutividades parciais de ambas as fases obtidos por esta via é finalmente possível calcular os valores da condutividade ambipolar. Como referência, a 650 °C as condutividades ambipolares do CGO1300i e do CGO 1150i são $7,2 \times 10^{-3}$ e $3,6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, respetivamente. Este resultado aponta para a superioridade do compósito baseado no esqueleto que mostrou melhor percolação, o que se compreende já que a condutividade da fase cerâmica é manifestamente inferior à dos carbonatos, sendo por isso limitante em termos de condutividade ambipolar.

IV Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos no presente trabalho permitiram extrair um conjunto de conclusões que aqui se apresentam de forma sumária:

1. O processamento de cerâmicos porosos com base em óxido de cério e recorrendo a formadores de poro inorgânicos com fácil remoção por lavagem apresenta dificuldades substanciais na ausência de adequadas distribuições de tamanho de partícula do formador de poros, situação agravada pela tendência para aglomeração e natureza fortemente higroscópica. O recurso a esta solução exige um trabalho sistemático de análise do tratamento térmico ideal através do qual se consegue garantir a consolidação do cerâmico sem aglomeração do formador de poros.

2. A impregnação do esqueleto poroso com carbonatos fundidos pode ser feita de forma expedita usando uma solução experimental simples, com um disco funcionando como fonte de carbonatos, colocado sobre o esqueleto poroso. Os efeitos de gravidade e capilaridade auxiliados por ligeiro vácuo permitem níveis de preenchimento de poros compatíveis com o fim em vista.

3. A espectroscopia de impedância confirmou-se como uma técnica especialmente sensível, capaz de diferenciar detalhes microestruturais de forma expedita.

4. A coerência entre o comportamento observado dos esqueletos cerâmicos e dos compósitos a baixa temperatura confirmou a importância dos mesmos enquanto principais transportadores de carga nestas condições.

5. A relativa insensibilidade da resposta elétrica do esqueleto cerâmico em relação a alterações na composição da atmosfera circundante é globalmente coerente com a natural dificuldade de a maior parte destas espécies gasosas interagirem com os defeitos destes materiais. O vapor de água distingue-se das restantes espécies exatamente por poder facilmente combinar-se com as lacunas de oxigénio, nomeadamente na região da fronteira de grão, exercendo um efeito bloqueador em termos de transporte iónico, situação confirmada nos resultados obtidos.

6. A enorme variação da impedância do processo de eletrodo com a composição da atmosfera envolvente é coerente com a importância dos carbonatos fundidos nas condições de operação das membranas, deixando algum espaço para a tentativa de otimização do processo.

7. Assumindo um modelo simples de comportamento elétrico envolvendo as duas fases associadas em paralelo e conservando o essencial das suas características isoladas, é possível prever alguns aspetos típicos de comportamento para os compósitos, nomeadamente o domínio da fase carbonatos no processo global de eletrodo.

8. Ainda assumindo este modelo de comportamento é possível concluir que o compósito CGO1300i possui uma condutividade ambipolar superior à do CGO1150i, situação que reforça a importância do esqueleto cerâmico na otimização das membranas compósitas.

As limitações já referidas de natureza experimental deixam espaço para propostas de trabalho futuro centradas na otimização da via de processamento, nomeadamente por recurso a outras soluções de formadores de poro ou diferentes metodologias de fabrico de cerâmicos porosos (por exemplo, centradas no perfil de sinterização).

No domínio da caracterização elétrica foi impossível tentar uma abordagem quantitativa mais detalhada, envolvendo ajuste de arcos de eletrodo a comportamentos de circuitos equivalentes, já que a gama de frequências usada não permitiu uma definição clara de muitos dos arcos observados. Trata-se de um tema que fica em aberto e merecedor de atenção futura.

Fica também por realizar a desejável caracterização das membranas produzidas em termos de permeabilidade ao CO₂, finalidade em vista. As atuais condições experimentais disponíveis não permitiram sequer considerar esta possibilidade (avaria do cromatógrafo) mas a esperada breve superação deste problema permitirá este tipo de estudo no futuro.

Referências

- [1] S. G. Patrício, E. Papaioannou, G. Zhang, I. S. Metcalfe, and F. M. B. Marques, “High performance composite CO₂ separation membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 471, pp. 211–218, 2014.
- [2] L. Zhang, N. Xu, X. Li, S. Wang, K. Huang, W. H. Harris, and W. K. S. Chiu, “High CO₂ permeation flux enabled by highly interconnected three-dimensional ionic channels in selective CO₂ separation membranes,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 8, p. 8310, 2012.
- [3] P. Williamson, “Scrutinize CO₂ removal methods,” *Nature*, vol. 530, no. 153, pp. 5–7, 2016.
- [4] IEA, “Carbon Capture and Storage : The solution for deep emissions reductions,” *Iea*, 2015.
- [5] D. Y. C. Leung, G. Caramanna, and M. M. Maroto-Valer, “An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, pp. 426–443, 2014.
- [6] M. K. Mondal, H. K. Balsora, and P. Varshney, “Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review,” *Energy*, vol. 46, no. 1, pp. 431–441, 2012.
- [7] H. Ahn, D. Kim, V. M. A. Melgar, J. Kim, M. R. Othman, H. V. P. Nguyen, J. Han, and S. P. Yoon, “YSZ-carbonate dual-phase membranes for high temperature carbon dioxide separation,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 3703–3708, 2014.
- [8] B. Sreenivasulu, D. V. Gayatri, I. Sreedhar, and K. V. Raghavan, “A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 1324–1350, 2015.
- [9] J. L. Wade, C. Lee, A. C. West, and K. S. Lackner, “Composite electrolyte membranes for high temperature CO₂ separation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 20–29, 2011.
- [10] X. Dong, J. Ortiz Landeros, and Y. S. Lin, “An asymmetric tubular ceramic-carbonate dual phase membrane for high temperature CO₂ separation,” *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 49, no. 83, pp. 9654–6, 2013.
- [11] Z. Rui, M. Anderson, Y. Li, and Y. S. Lin, “Ionic conducting ceramic and carbonate dual phase membranes for carbon dioxide separation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 417–418, pp. 174–182, 2012.
- [12] M. Anderson and Y. S. Lin, “Carbonate-ceramic dual-phase membrane for carbon dioxide separation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 357, no. 1–2, pp. 122–129, 2010.
- [13] J. Ortiz-Landeros, T. Norton, and Y. S. Lin, “Effects of support pore structure on carbon dioxide permeation of ceramic-carbonate dual-phase membranes,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 104, pp. 891–898, 2013.
- [14] B. Lu and Y. S. Lin, “Synthesis and characterization of thin ceramic-carbonate dual-phase membranes for carbon dioxide separation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 444, pp. 402–411, 2013.
- [15] S. Zhuang, Y. Li, M. Zuo, X. Tan, B. Meng, N. Yang, and S. Liu, “Dense composite electrolyte hollow fibre membranes for high temperature CO₂ separation,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 132, pp. 712–718, 2014.
- [16] T. T. Norton and Y. S. Lin, “Ceramic-carbonate dual-phase membrane with improved chemical stability for carbon dioxide separation at high temperature,” *Solid State Ionics*, vol. 263, pp. 172–179, 2014.
- [17] M. Zuo, S. Zhuang, X. Tan, B. Meng, N. Yang, and S. Liu, “Ionic conducting ceramic-

- carbonate dual phase hollow fibre membranes for high temperature carbon dioxide separation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 458, pp. 58–65, 2014.
- [18] F. M. B. Marques, S. G. Patrício, E. Muccillo, and R. Muccillo, “On the Model Performance of Composite CO₂ Separation Membranes,” *Electrochim. Acta*, vol. 210, pp. 87–95, 2016.
 - [19] M. Lazińska, T. Durejko, S. Lipiński, W. Polkowski, T. Czujko, and R. A. Varin, “Porous graded FeAl intermetallic foams fabricated by sintering process using NaCl space holders,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 636, pp. 407–414, 2015.
 - [20] Q. Z. Wang, W. J. Liu, D. M. Lu, and C. X. Cui, “Open-celled porous Cu prepared by replication of a new space-holder,” *Mater. Lett.*, vol. 142, no. 4–5, pp. 52–55, 2015.
 - [21] N. A. Sobolev, “Técnicas de Caracterização de Estruturas - Capítulo SEM,” pp. 1–33, 2013.
 - [22] A. S. Ferreira, “Síntese e caracterização de electrólitos compostos baseados em céria,” Universidade de Aveiro, 2009.
 - [23] J. E. Bauerle, “Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method,” *Solid State Commun.*, vol. 7, no. 15, p. ii, 1969.
 - [24] S. C. Fragão, “Membranas compósitas para separação de CO₂,” Universidade de Aveiro, 2015.
 - [25] C. F. Santos, “Membranas de Separação de CO₂,” Universidade de Aveiro, 2013.
 - [26] S. G. Patrício, C. M. C. Soares, C. F. N. Santos, F. M. L. Figueiredo, and F. M. B. Marques, “Ceria-based substrates for CO₂ separation membranes,” *Solid State Ionics*, vol. 262, pp. 248–252, 2014.
 - [27] A. I. B. Rondão, S. G. Patrício, F. M. L. Figueiredo, and F. M. B. Marques, “Composite electrolytes for fuel cells: Long-term stability under variable atmosphere,” *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 5460–5469, 2014.
 - [28] C. M. C. Soares, S. G. Patrício, F. M. L. Figueiredo, and F. M. B. Marques, “Relevance of the ceramic content on dual oxide and carbonate-ion transport in composite membranes,” *J. Hydrog. Energy*, vol. 39, pp. 5424–5432, 2014.
 - [29] A. I. B. Rondão, S. G. Patrício, F. M. L. Figueiredo, and F. M. B. Marques, “Impact of ceramic matrix functionality on composite electrolytes performance,” *Electrochim. Acta*, vol. 109, pp. 701–709, 2013.
 - [30] A. I. B. Rondão, S. G. Patrício, F. M. L. Figueiredo, and F. M. B. Marques, “Role of gas-phase composition on the performance of ceria-based composite electrolytes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, 2013.
 - [31] A. Sofia, V. Ferreira, T. Saradha, F. L. Figueiredo, F. Manuel, and B. Marques, “Compositional and microstructural effects in composite electrolytes for fuel cells,” *Int. J. Energy Res.*, pp. 1090–1099, 2011.
 - [32] M. C. Soares, F. M. H. L. R. Figueiredo, F. M. B. Marques, and A. S. V Ferreira, “Intrinsic and extrinsic compositional effects in ceria / carbonate composite electrolytes for fuel cells,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, pp. 3704–3711, 2011.
 - [33] B. J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West, “Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy,” vol. 2, no. 3, pp. 132–138, 1990.
 - [34] C. Y. Yuh and J. R. Selman, “Characterization of Fuel Cell Electrode Processes by AC Impedance,” vol. 34, pp. 1949–1958, 1988.
 - [35] B. B. Dave, R. E. White, S. Srinivasan, and A. J. Appleby, “Impedance Analysis for Oxygen Reduction in a Lithium Carbonate Melt: Effects of Partial Pressure of Carbon

- Dioxide and Temperature,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 8, pp. 2139–2145, 1993.
- [36] B. B. Davé, R. E. White, S. Srinivasan, and A. J. Appleby, “Electrode Kinetics of Oxygen Reduction in Lithium Carbonate Melt: Use of Impedance Analysis and Cyclic Voltammetric Techniques to Determine the Effects of Partial Pressure of Oxygen,” *J. Electrochem. Soc.*, pp. 673–678, 1991.
- [37] B. Gharbage, R. T. Baker, and F. M. B. Marques, “Role of water vapour pressure on the electrical conductivity of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_3$,” *J. Mat. Sci. Lett.*, vol. 17, pp. 75–77, 1998.
- [38] W. C. Chueh, C.-K. Yang, C. M. Garland, and W. Lai, “Unusual decrease in conductivity upon hydration in acceptor doped microcrystalline ceria,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 6442–6451, 2011.